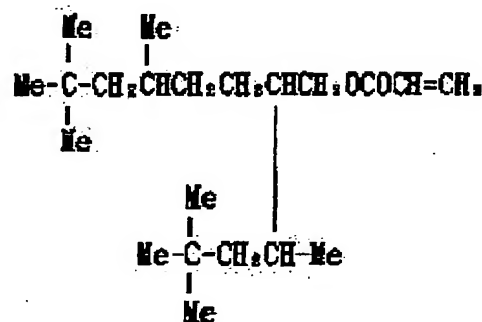


(11)Publication number : **10-309455**
(43)Date of publication of application : **24.11.1998**

(21)Application number : **09-122145**
(22)Date of filing : **13.05.1997**
(71)Applicant : **DAINIPPON INK & CHEM INC**
(72)Inventor : **TANAKA KAZUYOSHI
HIGUCHI TORAO
HASHIMOTO YUTAKA**

SOLUTION: A fluorine based surface-active agent is prepared from a copolymer containing an ethylene unsaturated monomer (A) having a fluoroalkyl group and an ethylene unsaturated monomer (B) having a branching aliphatic hydrocarbon group. The branching aliphatic hydrocarbon group of the monomer (B) has preferably two or more tertiary or quaternary carbons. And preferably, a branching part of the branching aliphatic hydrocarbon group possesses eight or more carbons. More preferably, a compound capable of being represented by a formula is used as the monomer (B). Post working property such as developing is raised to a practical level and an excellent leveling property is obtained.



[Date of request for examination]	20.08.2003
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	
[Date of registration]	

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-309455

(43) 公開日 平成10年(1998)11月24日

(51) Int.Cl.⁵

識別記号

F I

B 0 1 F 17/52

B 0 1 F 17/52

C 0 8 F 218/02

C 0 8 F 218/02

220/18

220/18

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 26 頁)

(21) 出願番号

特願平9-122145

(22) 出願日

平成9年(1997)5月13日

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社

東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 田中 一義

大阪府泉大津市条南町4-17-205

(72) 発明者 樋口 寅男

大阪府堺市新金岡町3-4-1-206

(72) 発明者 橋本 豊

大阪府堺市桃山台4-21-4-208

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 フッ素系界面活性剤及びそれを使用した組成物

(57) 【要約】

【課題】気泡性、リコート性、現像等の後加工性に優れ、高速、高剪断力を伴う過酷な塗工方法に対しても優れたレベリング性を有するフッ素系界面活性剤を提供する。

【解決手段】フッ素化アルキル基を有するエチレン性不飽和単量体(A)と3級炭素又は4級炭素を少なくとも1つ含有する分岐状脂肪族炭化水素基を有するエチレン性不飽和単量体(B)とポリオキシアルキレン基含有エチレン性不飽和単量体(C)等を構成単位として重合せしめた共重合体からなるフッ素系界面活性剤及びそれを使用した組成物に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】フッ素化アルキル基を有するエチレン性不飽和単量体(A)と分岐状脂肪族炭化水素基を有するエチレン性不飽和単量体(B)とを必須構成単位として重合せしめた共重合体からなるフッ素系界面活性剤。

【請求項2】単量体(B)の分岐状脂肪族炭化水素基が、3級炭素または4級炭素を少なくとも1つ含有する請求項1記載の界面活性剤。

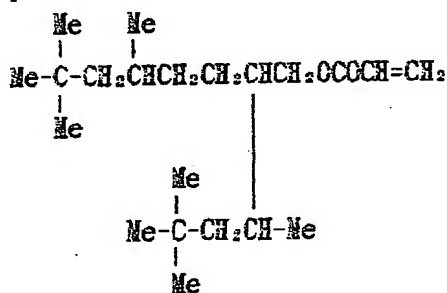
【請求項3】単量体(B)の分岐状脂肪族炭化水素基の炭素数の合計が4以上である請求項1又は2記載の界面活性剤。

【請求項4】単量体(B)の分岐状脂肪族炭化水素基が、3級炭素又は4級炭素を2つ以上含有する請求項2又は3記載の界面活性剤。

【請求項5】単量体(B)の分岐状脂肪族炭化水素基の炭素数の合計が8以上である請求項3又は4記載の界面活性剤。

【請求項6】単量体(B)が、下記一般式で表される化合物である請求項1～5のいずれか1項記載の界面活性剤。

【化1】



【請求項7】さらに共重合体の構成単位として、ポリオキシアルキレン基含有エチレン性不飽和単量体(C)を使用する請求項1～6のいずれか1項記載の界面活性剤。

【請求項8】単量体(C)中のポリオキシアルキレン基が、オキシエチレン及びオキシプロピレンの繰り返し単位によって構成される請求項7記載の界面活性剤。

【請求項9】さらに共重合体の構成単位として、1分子中に2個以上の不飽和結合を有するエチレン性不飽和単量体(D)を使用する請求項1～8のいずれか1項記載の界面活性剤。

【請求項10】共重合体を構成する単量体(A)、(B)、(C)、(D)の各単量体の重量割合が、10～40/5～60/10～80/1～10である請求項9記載の界面活性剤。

【請求項11】共重合体の数平均分子量が、1,000以上200,000以下である請求項1～10のいずれか1項記載の界面活性剤。

【請求項12】請求項1～11のいずれか1項記載のフッ素系界面活性剤を含有してなることを特徴とするコー

ティング用組成物。

【請求項13】請求項1～11のいずれか1項記載のフッ素系界面活性剤を含有してなることを特徴とする塗料用組成物。

【請求項14】請求項1～11のいずれか1項記載のフッ素系界面活性剤を含有してなることを特徴とするレジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高度な均質性が求められ、また精密塗工が要求され、スピンコーティング、スプレーコーティングのような高速、高剪断力のかかる塗工方法を必要とするようなコーティング分野に好適に使用できるフッ素系界面活性剤およびその組成物に関する。

【0002】高度な均質性が求められる場合としては、例えば何層かに重ね塗りした塗膜の表面平滑性が求められる各種塗料分野であり、また精密塗工が要求され、スピンコーティング、スプレーコーティングのような高速、高剪断力のかかる塗工方法を必要とする場合としては、例えば、紫外線、遠紫外線、エキシマレーザー光、X線等の放射線に感応するフォトリソグラーフ工程、詳しくはLSI、IC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の基板の製造、PS版の製造、その他のフォトファブ리케이션工程等である。

【0003】

【従来の技術】従来より各種コーティング分野において、塗膜の均質性及び平滑性を向上させる目的で、炭化水素系、シリコン系、フッ素系等の様々なレベリング剤が使用されている。

【0004】その中でもフッ素系界面活性剤は、その表面張力低下能が高いこと、塗工後の汚染が少ないことから幅広く用いられている。しかし、フッ素系界面活性剤は、塗工後の皮膜に実用レベルのリコート性が欠如しているため、一層限りのコーティング、トップコーティング或いは現像等の後加工のない工程にしか用いることができず、用途が限定されていた。また生産効率向上のための高速塗工あるいはスピンコート、スプレーコートのような高剪断力がかかる塗工方法においては、フッ素系界面活性剤に起因する起泡が発生し、このため塗工前では消泡に時間を要し、作業効率が悪化するばかりでなく、塗工後においては表面に泡に起因するクレター、ピンホール、フィッシュアイ等が生じ製品価値を著しく損なうなどの問題があった。

【0005】さらに表面張力低下能が高いということだけでは優れたレベリング性が得られないという問題が浮上している。その典型例が半導体製造工程におけるフォトリソグラーフの基板へのスピンコーティングであり、これまでの表面張力低下能の高いレベリング剤を使用した場

合にもストリエーションと呼ばれる塗りムラが生じ、微細加工分野では致命的な欠点となっている。

【0006】このような問題点を解決するために、特開平3-30825号公報、特開平8-62834号公報のような界面活性剤及びそれを応用した組成物が提案されている。しかしこれらの公報記載の技術はある程度の効果が認められるが、実用的な加工方法、工程においては未だ不十分な点も多い。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来からフッ素系界面活性剤の欠点とされてきた気泡性、リコート性、現像等の後加工性を実用レベルにまで引き上げ、さらに高速、高剪断力を伴う過酷な塗工方法に対しても優れたレベリング性を有するフッ素系界面活性剤及びその組成物を提供することを目的とするものである。

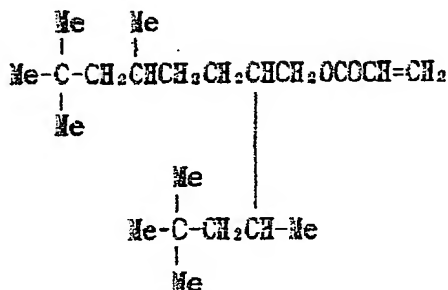
【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記問題点を解決すべく鋭意検討した結果、フッ素化アルキル基を有するエチレン性不飽和単量体(A)と分岐状脂肪族炭化水素基を有するエチレン性不飽和単量体(B)とを必須構成単位として重合せしめた共重合体からなるフッ素系界面活性剤を塗料、レジスト等の各種コーティング組成物中に用いることにより、高速、高剪断力を伴う塗工方法であっても、消泡性に優れ且つ高度なレベリング性を発揮し、更に塗工後の皮膜にもリコート性、後加工適性を有することを見出し本発明を完成させるに至った。

【0009】即ち本発明は、フッ素化アルキル基を有するエチレン性不飽和単量体(A)と分岐状脂肪族炭化水素基を有するエチレン性不飽和単量体(B)を含有してなる共重合体からなるフッ素系界面活性剤であり、好ましくは単量体(B)の分岐状脂肪族炭化水素基が、3級炭素または4級炭素を少なくとも1つ有し、より好ましくは3級炭素又は4級炭素が2つ以上含有し、好ましくは単量体(B)の分岐状脂肪族炭化水素基の分岐部分の炭素数の合計が4以上であり、より好ましくは8以上であり、好ましくは単量体(B)が下記一般式で表される化合物であり、

【0010】

【化2】



【0011】好ましくはさらに共重合体の構成単位とし

て、ポリオキシアルキレン基含有エチレン性不飽和単量体(C)、より好ましくはオキシエチレン及びオキシプロピレンの繰り返し単位によって構成されるポリオキシアルキレン基含有エチレン性不飽和単量体(C)及び/又は1分子中に2個以上の不飽和結合を有するエチレン性不飽和単量体(D)を使用し、好ましくは共重合体を構成する単量体(A)、(B)、(C)、(D)の各単量体の重量割合が、10~40/5~60/10~80/1~10であり、好ましくは共重合体の数平均分子量が、1,000以上200,000以下であるフッ素系界面活性剤を提供する。

【0012】また上記フッ素系界面活性剤を含有してなることを特徴とするコーティング用組成物、塗料用組成物及びレジスト組成物を提供する。

【0013】

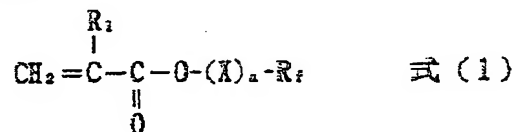
【発明の実施の形態】先ず本発明のフッ素化アルキル基を有するエチレン性不飽和単量体(A)としては、分子中にエチレン性不飽和基とフッ素化アルキル基を有する化合物であれば特に制限はないが、原料の入手性、各種コーティング組成物中の配合物に対する相溶性、そのような相溶性を制御することの容易性、或いは重合反応性の観点からアクリルエステル基およびその類縁基を含有するものが適しており、具体的には下記式(1)で表されるフッ素化(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0014】尚、本発明において、各種コーティング組成物中の配合物とは、マトリックス樹脂、溶剤或いは溶媒の他目的とする用途における各種添加物に至る全ての配合物を意味する。また(メタ)アクリレートは、メタクリレート、アクリレート、フルオロアクリレート、塩素化アクリレートを総称するものとする。

【0015】即ち

【0016】

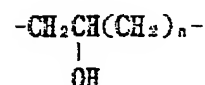
【化3】



【0017】【式中、R₁は炭素数1~20のパーフロロアルキル基、または部分フッ素化アルキル基であり、直鎖状、分岐状、または主鎖中に酸素原子が介入したものの、例えば -(OCF₂CF₂)_nCF₂(CF₃)₂ 等でも良く、R₂はH、CH₃、C₁、またはFであり、Xは2価の連結基で、具体的には-(CH₂)_n-、

【0018】

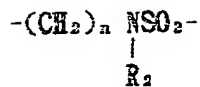
【化4】



【0019】

5

【化5】



【0020】

【化6】



【0021】(但し、nは1~10の整数であり、R₂ はHまたは炭素数1~6のアルキル基である。)

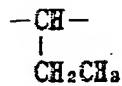
【0022】

【化7】



【0023】

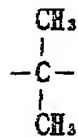
【化8】



20

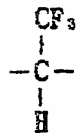
【0024】

【化9】



【0025】

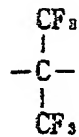
【化10】



30

【0026】

【化11】

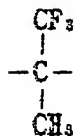


40

【0027】または

【0028】

【化12】



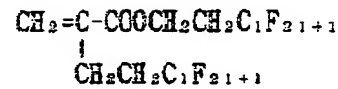
50

6

【0029】等であり、aは0または1である。】にて表わされる化合物や、一般式

【0030】

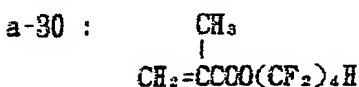
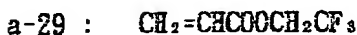
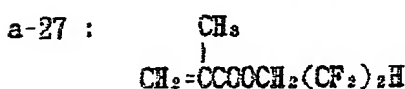
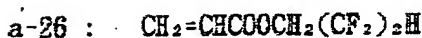
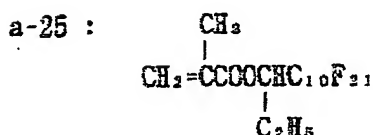
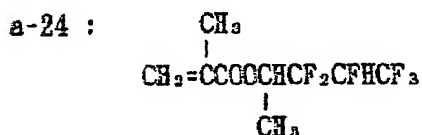
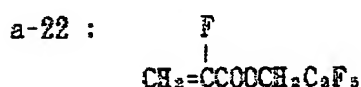
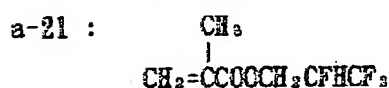
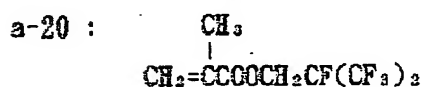
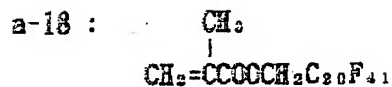
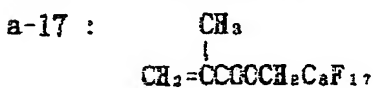
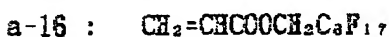
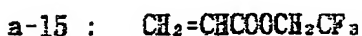
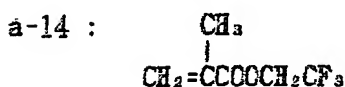
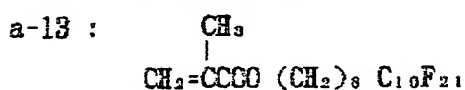
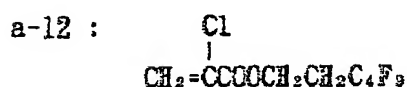
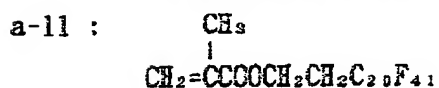
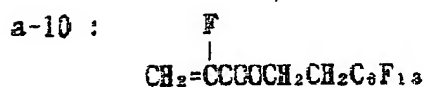
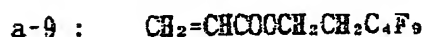
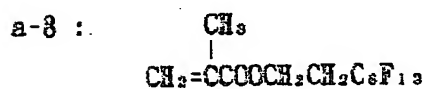
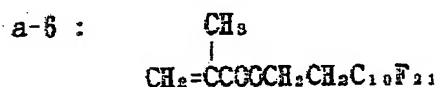
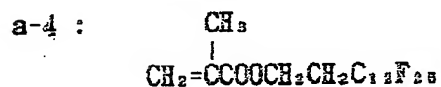
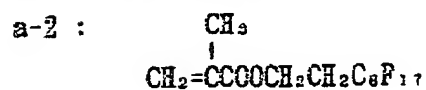
【化13】



【0031】の如き分子中にパーフロロアルキル基を複数個有する化合物〔式中、1は1~14の整数である。〕である。フッ素化アルキル基含有(メタ)アクリレート具体例としては、以下の如きものが挙げられる。

【0032】

【化14】

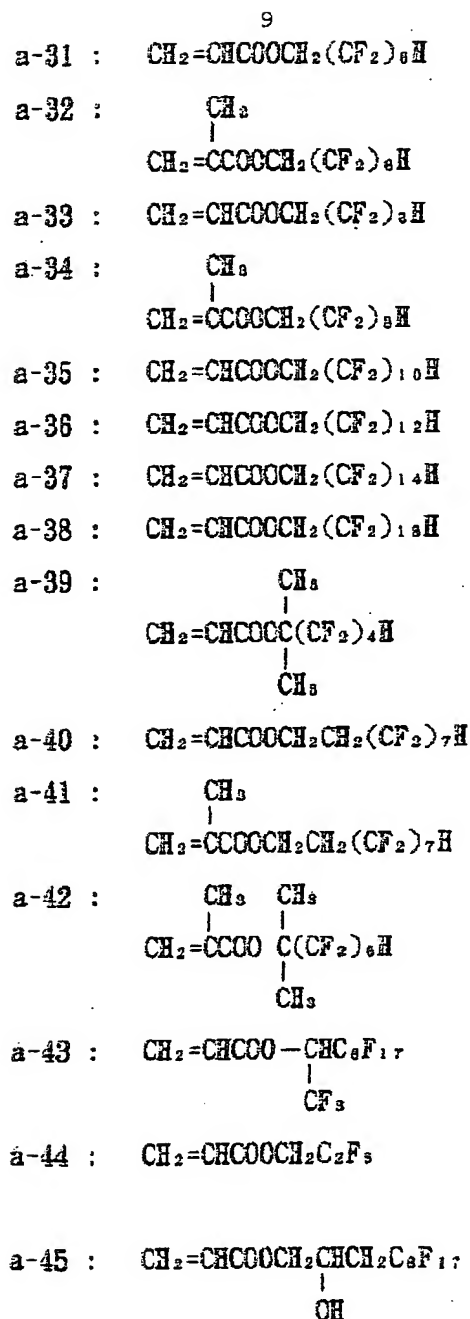


{0034}

{化16}

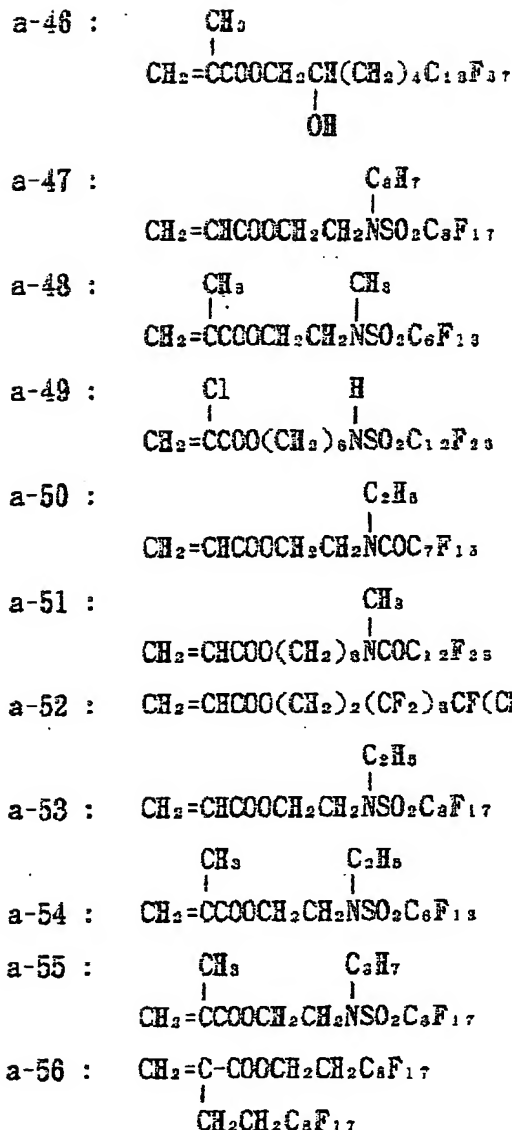
{0033}

{化15}



〔0035〕

〔化17〕



〔0036〕尚、本発明が上記具体例によって、何等限定されるものでないことは勿論である。フッ素化アルキル基を有するエチレン性不飽和単量体(A)は、1種類だけを用いても構わないし、2種類以上を同時に用いても構わない。

40 〔0037〕本発明において、フッ素化アルキル基含有エチレン性不飽和単量体(A)は、本発明に係わるフッ素系界面活性剤を添加した配合物の静的表面張力を低下させ、基材に対する濡れ性、即ちレベリング性を向上させる上で、更には高速、高剪断力を伴う塗工方法に対してのレベリング性の指標となる動的表面張力を低下させる上で必須の単量体成分である。この成分が欠落すると、上記性能は劣悪なものとなり、結果として皮膚の均質性、平滑性が欠如する。

50 〔0038〕上記静的表面張力とは、白金板を用いてウィルヘルミー平板法で測定した表面張力を意味する。ま

た上記動的表面張力とは、二つの可動性の障壁を左右に動かすことによって表面積を変え、白金板を用いてウィルヘルミー平板法と同様の方法を用いる表面積変化法による表面張力を意味する。この動的表面張力の測定では、表面積を一定周期で変化させることにより、表面張力-面積のヒステリシス曲線を描き、これより得られた表面損失エネルギーを比較することにより各種界面活性剤の性能を解析することが可能である。

【0039】本発明者等は、各種塗工方法、とりわけスピンコーティング、スプレーコーティング等の高速、高剪断力を伴う塗工方法においては、該組成物の静的表面張力を低下させることもある程度は必要であるが、それよりもむしろ動的表面張力を低下させることの方が重要な因子であることを見出した。即ち、極めて優れた静的表面張力低下能を有するものの、動的表面張力低下能が低い界面活性剤を用いるよりは、たとえ静的表面張力低下能が低くても動的表面張力低下能に優れた界面活性剤を用いる方が、各種塗工方法にも対応できる高度なレベリング性を有することが見い出された。

【0040】本発明に係るコーティング組成物の静的表面張力および動的表面張力を低下させるため、ひいては高度なレベリング性を発現させるためには、フッ素化アルキル基含有エチレン性不飽和単量体(A)中のパーフロロアルキル基または部分フッ素化アルキル基の炭素数が3以上であることが好ましく、6以上がより好ましい。

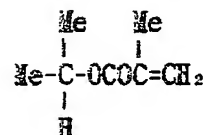
【0041】次に本発明に係るもう一つの必須構成成分である分岐状脂肪族炭化水素基を有するエチレン性不飽和単量体(B)は、特に制限されないが、原料の入手性、各種コーティング組成物中の配合物に対する相溶性、そのような相溶性を制御することの容易性、或いは重合反応性の観点から、エチレン性不飽和基としてアクリルエステル基およびその類縁基を含有するものが好ましい。

【0042】この様な分岐状脂肪族炭化水素基を有するエチレン性不飽和単量体(B)の具体例としては、以下の如き化合物が挙げられる。

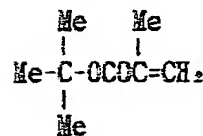
【0043】

〔化18〕

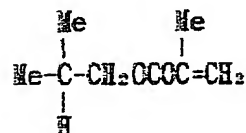
(b-1)



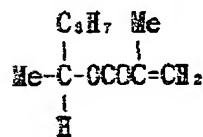
(b-2)



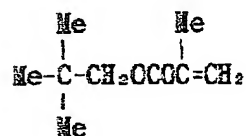
(b-3)



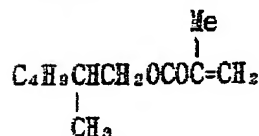
(b-4)



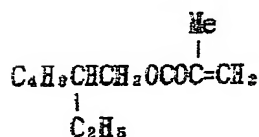
(b-5)



(b-6)



(b-7)



(b-8)



(b-9)



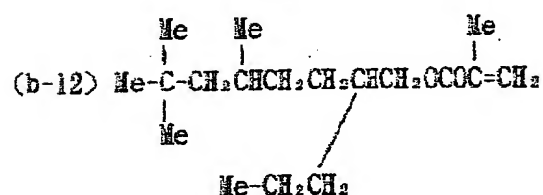
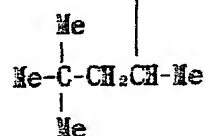
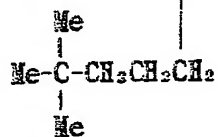
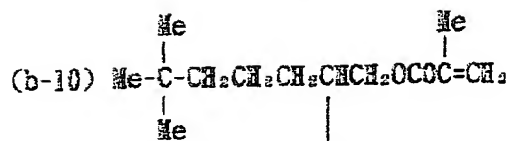
〔0044〕

〔化19〕

(8)

特開平10-309455

13



[0045]
[化20]

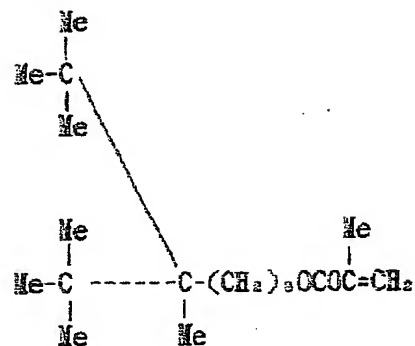
10

20

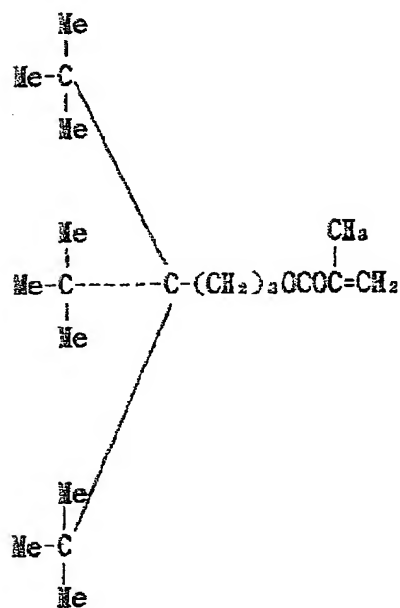
30

14

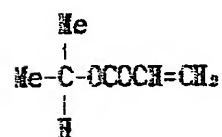
(b-13)



(b-14)

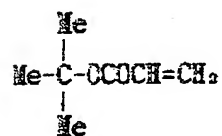


(b-15)



40

(b-16)

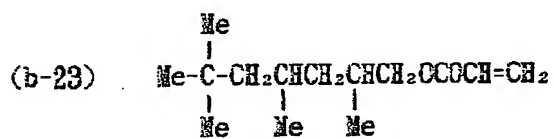
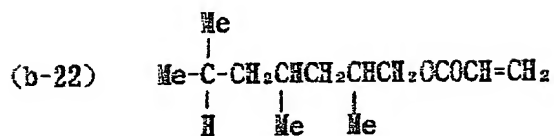
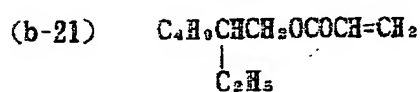
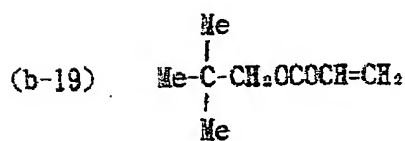
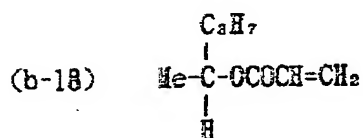
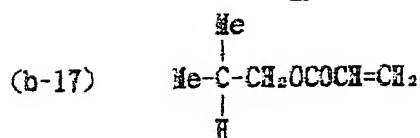


[0046]
[化21]

(9)

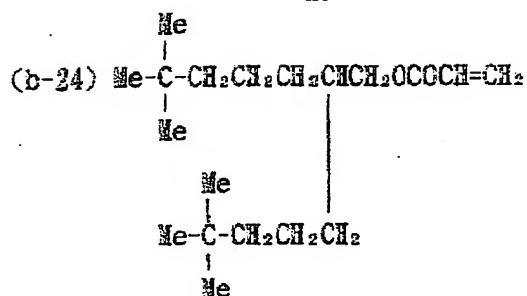
特開平10-309455

15

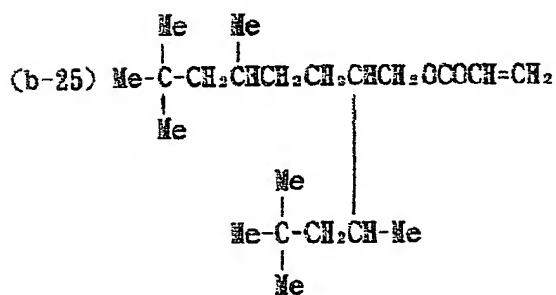


[0047]
[化22]

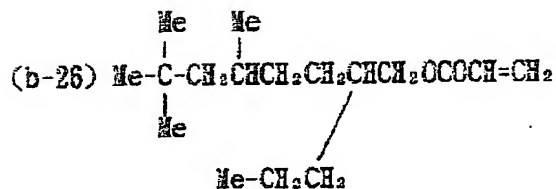
16



10



20

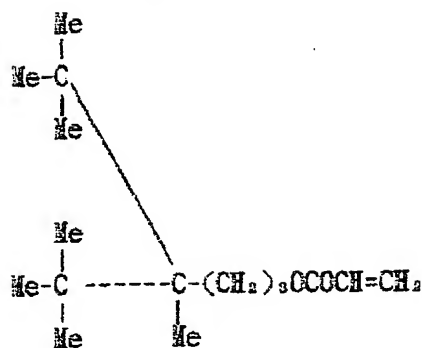


[0048]
[化23]

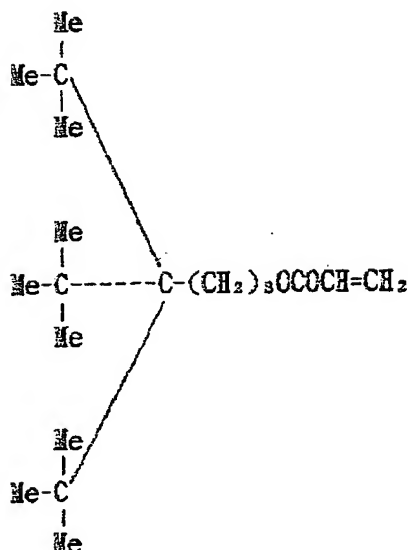
30

17

(b-27)



(b-28)



【0049】但し、Meはメチル基を表わす。尚、本発明が上記具体例によって、何等限定されるものでないことは勿論である。

【0050】分岐状脂肪族炭化水素基を有するエチレン性不飽和単量体(B)は、1種類だけを用いても構わないし、2種類以上を同時に用いても構わない。また脂肪族炭化水素基は、シクロヘキシル(メタ)アクリレート等の脂環族炭化水素基も含まれる。

【0051】本発明において、分岐状脂肪族炭化水素基を有するエチレン性不飽和単量体(B)は、本発明に係わる配合物の起泡性を抑制することにより、コーティング時の作業性を向上させ、高速、高剪断力の伴うコーティング方法にも対応し得るための重要な成分である。さらに、これと共にフッ素化アルキル基を有するエチレン性不飽和単量体(A)と同様に、本発明に係わる配合物の静的および動的表面張力を低下させることにより、基材に対するレベリング性を向上させ、均質かつ平滑な皮膜の形成に寄与する。また、起泡性の抑制、レベリング性の向上による均質かつ平滑な皮膜の形成という観点から、分岐状脂肪族炭化水素基が少なくとも3級炭素または4級炭素を1つ含有することが好ましく、これらのい

18

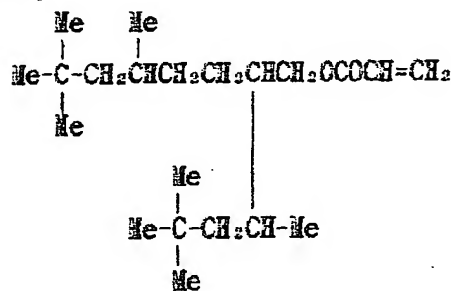
ずれかの炭素を2つ以上含有することがより好ましい。更に、分岐部分の炭素数の合計が4以上であることが好ましく、8以上がより好ましい。炭素数が4に満たないと、所望のレベリング性、及び消泡性が得られない。炭素数が4以上の単量体を用いることにより、優れたレベリング性、消泡性、後加工適性を発現する。

【0052】一方、一般に直鎖で且つ長鎖のアルキル基を含有する化合物を添加した組成物をコーティングした後の皮膜表面は、それを含有しない該組成物から成る皮膜に比較して撥水性が向上する。従って、リコート性、或いは現像等の後処理を行う場合には後処理液の濡れ性が低下することによる、著しい後処理効率の低下を引き起こしていた。

【0053】本発明者等は長鎖であっても末端が分岐した構造を有する化合物を用いることにより、上記問題を解決できることを見い出した。すなわち具体的には単量体として炭素数18の直鎖を有するn-ステアリルアクリレートを用いた場合は、動的表面張力が大きくなり、塗膜のレベリング性に多大な悪影響を与えるばかりでなく、塗工後皮膜の撥水性が高くなってしまい、リコート性、後処理工程に支障を来し、この様な工程を伴う用途には使用できない。しかしながら、同様に炭素数が18であっても側鎖が分岐しているイソステアリルアクリレートを用いれば、リコート性、後加工性を阻害することなく優れた消泡性並びにレベリング性を得ることが可能である。更に本発明者等の知見によれば、低気泡性及びレベリング性と、リコート性或いは後加工を両立させるためには、イソステアリル(メタ)アクリレートの中でも下記的一般式で表される化合物を用いることがより好ましい。

【0054】

【化24】



【0055】以上述べてきた本発明に係わる共重合体の必須構成単位であるフッ素化アルキル基を有するエチレン性不飽和単量体(A)と分岐状脂肪族炭化水素基を有するエチレン性不飽和単量体(B)とを用いることにより生ずる効果は、それぞれ区別して表せるものではなく、フッ素化アルキル基を有するエチレン性不飽和単量体(A)と分岐状脂肪族炭化水素基を有するエチレン性不飽和単量体(B)とを共重合せしめ、フッ素化アルキル基と分岐状脂肪族炭化水素基とを同時に一分子中

に含ませることにより、従来の方法では困難であった消泡性、静的表面張力および動的表面張力を低下させることによる高度なレベリング性、リコート性或いは後加工性を兼備し得るのである。

【0056】従って、本発明の共重合体においてフッ素化アルキル基を有するエチレン性不飽和単量体(A)若しくは分岐状炭化水素基を有するエチレン性不飽和単量体(B)のどちらか一方が欠落したり、単量体(A)のみを必須構成成分とする共重合体と単量体(B)のみを必須構成成分とする共重合体を単に混合して用いても、本発明にいう、消泡性及び高度なレベリング性と、リコート性或いは後加工性を両立し得えない。

【0057】本発明に係る共重合体には、各種コーティング組成物中の配合物に対する相溶性、塗工後皮膜のリコート性或いは現像等の後加工性を向上させる目的から、さらに構成単位として、ポリオキシアルキレン基含有エチレン性不飽和単量体(C)を含有させることも可能である。

【0058】ポリオキシアルキレン基含有エチレン性不飽和単量体(C)としては、分子中にエチレン性不飽和基とポリオキシアルキレン基を含む化合物であれば特に制限はない。エチレン性不飽和基としては、原料の入手性、各種コーティング組成物中の配合物に対する相溶性、そのような相溶性を制御することの容易性、或いは重合反応性の観点からアクリルエステル基およびその類縁基を含有するものが適している。

【0059】ポリオキシアルキレン基含有エチレン性不飽和単量体(C)の具体的化合物としては、重合度1~100の、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、そしてエチレンオキシドとプロピレンオキシドとの共重合体等のポリアルキレングリコールのモノ(メタ)アクリル酸エステル(以後この表現はアクリル酸アルキルエステルとメタアクリル酸アルキルエステルの両方を総称するものとする。)、若しくは末端が炭素数1~6のアルキル基によってキャップされた重合度1~100の、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、そしてエチレンオキシドとプロピレンオキシドとの共重合体等のポリアルキレングリコールのモノ(メタ)アクリル酸エステルが挙げられる。また、ポリオキシアルキレン基含有エチレン性不飽和単量体の市販品としては、新中村化学工業(株)社製NKエステルM-20G、M-40G、M-90G、M-230G、A M-90G、AMP-10G、AMP-20G、AMP-60G、日本油脂(株)社製ブレンマーPE-90、PE-200、PE-350、PME-100、PME-200、PME-400、PME-4000、PP-1000、PP-500、PP-800、70PEP-350B、55PET-300、50POEP-800B、NKH-5050、AP-400、AE-350等が挙げられる。

【0060】尚、本発明が上記具体例によって、何等限定されるものでないことは勿論である。ポリオキシアルキレン基含有エチレン性不飽和単量体(C)は、1種類だけを用いても構わないし、2種類以上を同時に用いても構わない。

【0061】この様なポリオキシアルキレン基含有単量体(C)は、各種コーティング組成物中の配合物に対する相溶性、塗工後皮膜のリコート性或いは現像等の後加工性を向上させる点では有効であるが、表面張力低下能という観点からは、本発明に係わる共重合組成物中ではマイナス要因である。本発明者等の知見によれば、組成物中の配合物との相溶性、リコート性或いは後加工性、表面張力低下能のバランスを考慮すると、オキシアルキレン基としては、オキシエチレン及びオキシプロピレンの繰り返し単位によって構成される化合物であることがより好ましい。

【0062】オキシアルキレン基の繰り返し数は、本発明の界面活性剤の適用される系、即ち他の配合物の種類、目的とする塗工方法、後加工性等によって異なるが、1~100が好ましく、2~50がより好ましく、5~30が特に好ましい。一方本界面活性剤の起泡性を極力低くするためにはオキシエチレン、オキシプロピレンの末端が炭素数1~6のアルキル基によってキャップされた構造を有する単量体が好ましく、その中でもメチル基により封鎖された単量体が特に好ましい。

【0063】また本発明に係わる共重合体には、主に消泡性を向上させる観点から、1分子中に2個以上の不飽和結合を有するエチレン性不飽和単量体(D)を含有させることが好ましい。上述したように、消泡性に関しては、分岐状脂肪族炭化水素基を有するエチレン性不飽和単量体(B)とフッ素化アルキル基含有単量体(A)とを共重合せしめることにより着効を示すが、高速、高剪断力を伴う塗工方法では不十分な場合、或いは共重合体中に分岐状脂肪族炭化水素骨格を有するエチレン性不飽和単量体(B)の導入量が多くなった場合、皮膜表面の撥水性が向上しリコート性若しくは後加工性に悪影響を及ぼすことがある。このような場合に、1分子中に2個以上の不飽和結合を有するエチレン性不飽和単量体(D)を共重合体中に導入することが有効である。

【0064】1分子中に2個以上の不飽和結合を有するエチレン性不飽和単量体(D)としては、特に制限はない。エチレン性不飽和基としては、原料の入手性、各種コーティング組成物中の配合物に対する相溶性、そのような相溶性を制御することの容易性或いは重合反応性の観点からアクリルエステル基およびその類縁基を含有するものが適している。

【0065】1分子中に2個以上の不飽和結合を有するエチレン性不飽和単量体(D)の具体的化合物としては、重合度1~100の、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、そしてエチレンオキシドとプロ

ロビレンオキシドとの共重合体等のポリアルキレングリコールのジ(メタ)アクリル酸エステル、若しくは末端が炭素数1~6のアルキル基によってキャップされた重合度1~100の、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、そしてエチレンオキシドとプロビレンオキシドとの共重合体等のポリアルキレングリコールのジ(メタ)アクリル酸エステル、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート及びそのEO変性物、テトラメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート及びそのEO変性物、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、ペンタエリストールリアクリレート、ペンタエリストールテトラアクリレートが挙げられる。また市販品としては、新中村化学工業(株)社製NKエステル1G、2G、3G、4G、9G、14G、23G、BG、HD、NPG、A-200、A-400、A-600、A-HD、A-NPG、APG-200、APG-400、APG-700、A-BPE-4、701A、日本油脂(株)製ブレンマーPDE-50、PDE-100、PDE-150、PDE-200、PDE-400、PDE-600、ADE-200、ADE-400等が挙げられる。

【0066】尚、本発明が上記具体例によって、何等限定されるものでないことは勿論である。上記のエチレン性不飽和単量体(D)のうち、各種コーティング組成物中の配合物に対する相溶性、重合反応制御性の点からは、重合度1~100の、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、そしてエチレンオキシドとプロビレンオキシドとの共重合体等のポリアルキレングリコールのジ(メタ)アクリル酸エステル、若しくは末端が炭素数1~6のアルキル基によってキャップされた重合度1~100の、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、そしてエチレンオキシドとプロビレンオキシドとの共重合体等のポリアルキレングリコールのジ(メタ)アクリル酸エステルが特に好ましい。

【0067】これらのエチレン性不飽和単量体(D)は、1種類だけを用いても構わないし、2種類以上を同時に用いても構わない。以上述べてきた本発明に係わる共重合体を構成する単量体(A)、単量体(B)、単量体(C)、単量体(D)の割合は、本共重合体が配合される組成物中の配合物、目的とする物性のレベル、塗工方法等によっても異なるが、上述した目的とする物性である、高速、高剪断力を伴う塗工方法にも適用できる高度なレベリング性、消泡性、リコート性、現像等の後加工性を全て満足させる上では、重量割合で(A)/

(B)/(C)/(D)=5~50/3~80/3~95/0~30の範囲にあることが好ましく、より好ましい範囲としては(A)/(B)/(C)/(D)=10~40/5~60/10~80/1~10であり、特に

好ましい範囲としては(A)/(B)/(C)/(D)=15~25/10~40/20~60/3~8である。

【0068】本発明に係わる共重合体の割合が上記範囲内にあれば、目的とする物性を達成できるが、この範囲を逸脱すると高度なレベリング性、消泡性、リコート性、現像等の後加工性を全て満足できなくなり、目的に合致した界面活性剤としての実用性を失う。

【0069】また、本発明に係わる共重合体には、単量体(A)、単量体(B)、単量体(C)、単量体(D)以外にも、それ以外のエチレン性不飽和単量体(E)を共重合成分として導入することが可能である。

【0070】エチレン性不飽和単量体(E)は、各種コーティング組成物中の配合物に対する相溶性、重合反応性、コストを考慮したり、或いは更なる消泡性、高度なレベリング性の向上など、目的に応じて適宜導入されるものである。この様なエチレン性不飽和単量体(E)としては、特に制限はなく公知公用の化合物であれば何れでも使用できる。具体的には、スチレン、核置換スチレン、アクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、ビニルスルホン酸、酢酸ビニル等の脂肪酸ビニル、また α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸、即ちアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の一価ないし二価のカルボン酸、また α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸の誘導体として、アルキル基の炭素数が1~18の(メタ)アクリル酸アルキルエステル(以後この表現はアクリル酸アルキルエステルとメタクリル酸アルキルエステルの両方を総称するものとする。);即ち(メタ)アクリル酸のメチル、エチル、プロピル、ブチル、オクチル、デシル、ドデシル、ステアリルエステル等、また(メタ)アクリル酸の炭素数1~18のヒドロキシアルキルエステル、即ち2-ヒドロキシエチルエステル、ヒドロキシプロピルエステル、ヒドロキシブチルエステル等が挙げられる。

【0071】また(メタ)アクリル酸の炭素数1~18のアミノアルキルエステル、即ちジメチルアミノエチルエステル、ジエチルアミノエチルエステル、ジエチルアミノプロピルエステル等、また(メタ)アクリル酸の、炭素数が3~18のエーテル酸素含有アルキルエステル、例えばメトキシエチルエステル、エトキシエチルエステル、メトキシプロピルエステル、メチルカルビルエステル、エチルカルビルエステル、ブチルカルビルエステル等、更に橋状結合含有モノマーとしては、例えばジシクロペンタニルオキシシロエチル(メタ)アクリレート、イソボルニルオキシシロエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート、ジメチルアダマンチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート等、また

アルキル炭素数が1~18のアルキルビニルエーテル、例えばメチルビニルエーテル、ブロビルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル等、(メタ)アクリル酸のグリシジルエステル、即ちグリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート等、またサートマー社製スチレンマクロモノマー4500、東亜合成(株)社製AA-6、AN-6等の各種マクロモノマーが挙げられる。

【0072】更にγ-メタクリロキシプロピルメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルメチルトリメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、ビニルトリメチキシシラン等のシランカップリング基含有単量体、そして分子中に極性基、とりわけアニオン性基や水酸基を含有するモノマーとして、アクリル酸、メタアクリル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、部分スルホン化スチレン、モノ(アクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェート、モノ(メタクリロキシエチル)アシッドホスフェート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、更にヒンダードアミノ基を有するバルキーな(メタ)アクリル酸エステルである1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジニル(メタ)アクリレート、2,2,6,6-テトラメチルピペリジニル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0073】尚、本発明が上記具体例によって、何等限定されるものでないことは勿論である。本発明に係わる単量体(A)、(B)、(C)、(D)以外のエチレン性不飽和単量体(E)は、1種類だけを用いても構わないし、2種類以上を同時に用いても構わない。

【0074】単量体(A)、単量体(B)、単量体(C)、単量体(D)とそれ以外のエチレン性不飽和単量体(E)との共重合割合は、本共重合体が配合される組成物中の配合物、目的とする物性のレベル、塗工方法等によっても異なるが、重量割合で、 $[(A) + (B) + (C) + (D)] / (E) = 20 / 80 \sim 100 / 0$ の範囲内であることが好ましく、より好ましい範囲としては $[(A) + (B) + (C) + (D)] / (E) = 50 / 50 \sim 97 / 3$ 、特に好ましい範囲としては $[(A) + (B) + (C) + (D)] / (E) = 70 / 30 \sim 95 / 5$ である。

【0075】単量体(A)、(B)、(C)、(D)とそれ以外のエチレン性不飽和単量体(E)との割合が上記範囲内から逸脱すると、目的とする高度なレベリング性、消泡性、リコート性或いは後加工性の物性の内、何れかを満足できなくなり実用性を失う。

【0076】本発明に係わる共重合体の製造方法には何ら制限はなく、公知の方法、即ちラジカル重合法、カチオン重合法、アニオン重合法等の重合機構に基づき、溶

液重合法、塊状重合法、更にエマルジョン重合法等によって製造できるが、特にラジカル重合法が簡便であり、工業的に好ましい。

【0077】この場合重合開始剤としては、当業界公知のものを使用することができ、例えば過酸化ベンゾイル、過酸化ジアシル等の過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、フェニルアゾトリフェニルメタン等のアゾ化合物、 $Mn(acac)_3$ 等の金属キレート化合物、リビングラジカル重合を引き起こす遷移金属触媒等が挙げられる。

【0078】更に必要に応じて、ラウリルメルカプタン、2-メルカプトエタノール、エチルチオグリコール酸、オクチルチオグリコール酸等の連鎖移動剤や、更にγ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のカップリング基含有チオール化合物を連鎖移動剤等の添加剤を使用することができる。

【0079】また光増感剤や光開始剤の存在下での光重合あるいは放射線や熱をエネルギー源とする重合によっても本発明に係るフッ素系のランダムもしくはブロック共重合体を得ることができる。

【0080】重合は、溶剤の存在下又は非存在下のいずれでも実施できるが、作業性の点から溶剤存在下の場合の方が好ましい。溶剤としては、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、iso-ブタノール、tert-ブタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル等のエステル類、2-オキシプロピオン酸メチル、2-オキシプロピオン酸エチル、2-オキシプロピオン酸プロピル、2-オキシプロピオン酸ブチル、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-メトキシプロピオン酸ブチル等のモノカルボン酸エステル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン等の極性溶剤、メチルセロソルブ、セロソルブ、ブチルセロソルブ、ブチルカルビトール、エチルセロソルブアセテート等のエーテル類、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコール類及びそのエステル類、1,1,1-トリクロロエタン、クロロホルム等のハロゲン系溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族類、更にパーフロオクタン、パーフロトリ-*n*-ブチルアミン等のフッ素化イナートリキッド類等が挙げられ、これらのいずれも使用できる。

【0081】尚、本発明が上記具体例によって、何等限定されるものでないことは勿論である。本発明に係わる

共重合体の分子量としては、ポリスチレン換算の数平均分子量で $M_n = 1,000 \sim 200,000$ が好ましく、組成物中の配合物との相溶性を良好に保ち、高度なレベリング性、消泡性、リコート性、現像等の後加工性を発揮させるためには、 $1,000 \sim 100,000$ がより好ましく、更に $2,500 \sim 50,000$ が特に好ましい。共重合体の分子量が $1,000$ 未満の場合は、組成物中の他の配合物との相溶性は良好であるが、高度なレベリング性、消泡性、リコート性、現像等の後加工性を全て満足させることが困難であり、逆に分子量が $200,000$ を越えると、組成物中の配合物との相溶性が欠如する。

【0082】本発明に係わるフッ素系界面活性剤は、1種類だけを用いても構わないし、2種類以上を同時に用いても構わない。また、組成物中の配合物との相溶性向上等の目的により、公知公用の炭化水素系、フッ素系、シリコン系等の界面活性剤を併用することも可能である。

【0083】本発明に係わるフッ素系界面活性剤を用いれば、高速、高剪断力を伴う塗工方法においても、起泡を抑制し、高度なレベリング性を発現させると共に、塗工後の皮膜表面の撥水性も抑制されているため、リコート性若しくは現像等の後加工性をも可能にするコーティング組成物を提供することが可能である。このようなコーティング組成物としては特に制限はないが、有用なコーティング組成物として、例えば各種塗料用組成物とフォトレジスト用組成物が挙げられる。

【0084】まず塗料用組成物についてであるが、従来より塗料用組成物には、コーティング時のレベリング性を向上させるため、各種レベリング剤が使用されており、中でも表面張力低下能が低くレベリング効果の高いフッ素系界面活性剤がレベリング剤として用いられている。しかしながら、フッ素系界面活性剤を用いると塗工後の皮膜表面の撥水、撥油性が向上するため、リコートが困難となり使用できる用途が限られていた。このような観点から、高度なレベリング性、消泡性とリコート性を併せ持つ本発明に係わるフッ素系界面活性剤を塗料用組成物中に配合することは有効である。

【0085】本発明に係わるフッ素系界面活性剤を塗料用組成物中に添加する割合は、適用される系、目的とする物性、塗工方法、コスト等により異なるが、塗料用組成物に対して $0.0001 \sim 20\%$ が好ましく、より好ましくは $0.001 \sim 10\%$ 、更に好ましくは $0.01 \sim 7\%$ である。

【0086】適用される塗料としては、特に制限はなく、天然樹脂を使った塗料、例えば石油樹脂塗料、セラック塗料、ロジン系塗料、セルロース系塗料、ゴム系塗料、漆、カシュー樹脂塗料、油性ビヒクル塗料等、また、合成樹脂を使った塗料、例えばフェノール樹脂塗料、アルキッド樹脂塗料、不飽和ポリエステル樹脂塗

料、アミノ樹脂塗料、エポキシ樹脂塗料、ビニル樹脂塗料、アクリル樹脂塗料、ポリウレタン樹脂塗料、シリコン樹脂塗料、フッ素樹脂塗料等が挙げられ、特にこれらに限定されるものではない。

【0087】これらの塗料は水系、溶剤系、非水分散系、粉体系等の何れの形態でも適用でき、溶剤若しくは分散媒にも特に制限はない。溶剤、分散媒の具体例としては、エタノール、イソプロピルアルコール、*n*-ブタノール、*iso*-ブタノール、*tert*-ブタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の極性溶剤、メチルセロソルブ、セロソルブ、ブチルセロソルブ、ブチルカルビトール等のエーテル類、1,1,1-トリクロロエタン、クロロホルム等のハロゲン系溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族類、更にパーフロロオクタン、パーフロロトリ-*n*-ブチルアミン等のフッ素化イナートリキッド類が挙げられる。

【0088】尚、本発明が上記具体例によって、何等限定されるものでないことは勿論である。また、これら塗料中には必要に応じて、顔料、染料、カーボン等の着色剤、シリカ、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化カルシウム、炭酸カルシウム等の無機粉末、高級脂肪酸、ポリ(フッ化ビニリデン)、ポリ(テトラフルオロエチレン)、ポリエチレン等の有機微粉末、更に耐光性向上剤、耐候性向上剤、耐熱性向上剤、酸化防止剤、増粘剤、沈降防止剤等の各種充填剤を適宜添加することが可能である。

【0089】更に、塗工方法についても公知公用の塗工方法であれば何れでも使用でき、例えばロールコーター、静電塗装、バーコーター、グラビアコーター、ナイフコーター、ディッピング塗布、スプレー塗布等の方法が挙げられる。

【0090】尚、本発明が上記具体例によって、何等限定されるものでないことは勿論である。次にフォトレジスト用組成物についてであるが、通常半導体素子フォトリソグラフィーにおいては、フォトレジスト用組成物を高剪断力の伴うスピンコーティングによって、厚さが $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 程度になる様にシリコンウエハーに塗布するのが一般的である。この際、塗布膜厚が振れたり、一般にストリーションと称される塗布ムラが発生すると、パターンの直線性や再現性が低下し、目的とする精度を有するレジストパターンが得られないという問題が生じる。半導体素子の高集積化に伴ってレジストパターンの微細化が進む現在、塗布膜厚の振れやストリーションの発生を抑えることが重要な課題となっている。また近年、半導体素子の生産性向上等の観点から、シリコンウエハーの6インチから8インチへという大口径化、もし

くはそれ以上への大口径化が進んでいるが、この大口径化に伴って、前記塗布膜厚の振れやストリーションの発生の抑制が、極めて大きな課題となっている。更にフォトリソスト用組成物を塗布した後は現像工程を伴うため、その際の現像液の濡れ性ということも重要な因子である。

【0091】このような問題点に鑑み、高度なレベリング性、消泡性と現像等の後加工性向上という観点からは、本発明に係わるフッ素系界面活性剤は各種フォトリソスト用組成物に用いることが有用である。

【0092】本発明に係るフォトリソスト組成物は、上記フッ素系界面活性剤と公知公用のフォトリソスト剤とから成るものである。本発明に係るフッ素系界面活性剤との組み合わせが可能なフォトリソスト剤としては、公知公用のものであれば何等制限無く使用することが可能である。

【0093】通常フォトリソスト剤は、(1)アルカリ可溶性樹脂と(2)放射線感応性物質(感光性物質)と(3)溶剤、そして必要に応じて(4)他の添加剤とからなる。

【0094】本発明に用いられる(1)アルカリ可溶性樹脂としては、レジストのパターン化時に使用する現像液を構成するアルカリ性溶液に対して可溶の樹脂であれば何等制限無く使用することが可能であり、例えばフェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシノール、フロログリシノール、ハイドロキノン等の芳香族ヒドロキシ化合物及びこれらのアルキル置換またはハロゲン置換芳香族化合物から選ばれる少なくとも1種とホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド等のアルデヒド化合物とを縮合して得られるノボラック樹脂、*o*-ビニルフェノール、*m*-ビニルフェノール、*p*-ビニルフェノール、 α -メチルビニルフェノール等のビニルフェノール化合物及びこれらのハロゲン置換化合物の重合体または共重合体、アクリル酸、メタクリル酸、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等のアクリル酸系またはメタアクリル酸系重合体もしくは共重合体、ポリビニルアルコール、更に前記各種樹脂の水酸基の一部を介してキノンジアド基、ナフトキノンジアド基、芳香族アジド基、芳香族シンナモイル基等の放射性線感応性基を導入した変性樹脂を挙げることができ、これらの樹脂を併用することも可能である。

【0095】この他アルカリ可溶性樹脂としては、特開昭58-105143号公報、特開昭58-203434号公報、特開昭59-231534号公報、特開昭60-24545号公報、特開昭60-121445号公報、特開昭61-228745号公報、特開昭61-260239号公報、特開昭62-36657号公報、特開昭62-123444号公報、特開昭62-178562号公報、特開昭62-284354号公報、特開昭63-24244号公報、特開昭63-113451号

公報、特開昭63-220139号公報、特開昭63-98652号公報、特開平2-125260号公報、特開平3-144648号公報、特開平2-247653号公報、特開平4-291258号公報、特開平4-340549号公報、特開平4-367864号公報、特開平5-113666号公報、特開平6-186735号公報、USP第3,666,473号明細書、USP第4,115,128号明細書、USP第4,173,470号明細書、USP第4,526,856号明細書等や、また更に成書、米澤輝彦「PS版概論」印刷学会出版部(1993)に記載されている公知公用のものを挙げることができ、これらを使用することが可能である。

【0096】更にアルカリ可溶性樹脂としては、分子中にカルボン酸やスルホン酸等の酸性基を含むウレタン樹脂を用いることが可能であり、またこれらのウレタン樹脂を上記アルカリ可溶性樹脂と併用することも可能である。またアルカリ可溶性樹脂としては、2種以上の異なる種類のものを混合して使用しても良い。

【0097】尚、本発明が上記具体例によって、何等限定されるものでないことは勿論である。本発明に係る(2)放射線感応性物質(感光性物質)としては、公知慣用のものであれば何等制限無く使用することが可能であり、前記アルカリ可溶性樹脂と混合し、紫外線、遠紫外線、エキシマレーザー光、X線、電子線、イオン線、分子線、 γ 線等を照射することにより、アルカリ可溶性樹脂の現像液に対する溶解性を変化させる物質であれば何等制限無く使用することが可能である。

【0098】好ましい放射線感応性物質としては、キノンジアド系化合物、ジアゾ系化合物、ジアジド系化合物、オニウム塩化合物、ハロゲン化有機化合物、ハロゲン化有機化合物/有機金属化合物の混合物、有機酸エステル化合物、有機酸アミド化合物、有機酸イミド化合物、そして特開昭59-152号公報に記載されているポリ(オレフィンスルホン)化合物等が挙げられる。

【0099】キノンジアド系化合物の具体例としては、例えば1,2-ベンゾキノンジアド-4-スルホン酸エステル、1,2-ナフトキノンジアド-4-スルホン酸エステル、1,2-ナフトキノンジアド-5-スルホン酸エステル、2,1-ナフトキノンジアド-4-スルホン酸エステル、2,1-ナフトキノンジアド-5-スルホン酸エステル、その他1,2-ベンゾキノンジアド-4-スルホン酸クロライド、1,2-ナフトキノンジアド-4-スルホン酸クロライド、1,2-ナフトキノンジアド-5-スルホン酸クロライド、2,1-ナフトキノンジアド-4-スルホン酸クロライド、2,1-ナフトキノンジアド-5-スルホン酸クロライド等のキノンジアド誘導体のスルホン酸クロライド等が挙げられる。

【0100】ジアゾ化合物としては、*p*-ジアゾジフェ

ニルアミンとホルムアルデヒドまたはアセトアルデヒドとの縮合物の塩、例えばヘキサフルオロリン酸塩、テトラフルオロホウ酸塩、過塩素酸塩または過ヨウ素酸塩と前記縮合物との反応性生物であるジアゾ樹脂無機塩、USP第3,300,309号明細書に記載されている様な、前記縮合物とスルホン酸類との反応生成物であるジアゾ樹脂有機塩等が挙げられる。

【0101】アジド化合物並びにジアジド化合物の具体例としては、特開昭58-203438号公報に記載されている様なアジドカルコン酸、ジアジドベンザルメチルシクロヘキサノン類及びアジドシンナミリデンアセトフェノン類、日本化学会誌No. 12, p1708-1714 (1983年)記載の芳香族アジド化合物または芳香族ジアジド化合物等が挙げられる。

【0102】ハロゲン化有機化合物としては、有機化合物のハロゲン化物であれば特に制限は無く、各種の公知化合物の使用が可能であり、具体例としては、ハロゲン含有オキサジアゾール系化合物、ハロゲン含有トリアジン系化合物、ハロゲン含有アセトフェノン系化合物、ハロゲン含有ベンゾフェノン系化合物、ハロゲン含有スルホキサイド系化合物、ハロゲン含有スルホン系化合物、ハロゲン含有チアゾール系化合物、ハロゲン含有オキサゾール系化合物、ハロゲン含有トリゾール系化合物、ハロゲン含有2-ピロン系化合物、ハロゲン含有脂肪族炭化水素系化合物、ハロゲン含有芳香族炭化水素系化合物、その他のハロゲン含有ヘテロ環状化合物、スルフェニルハライド系化合物等の各種化合物、更に例えばトリス(2,3-ジブロモプロピル)ホスフェート、トリス(2,3-ジブロモ-3-クロロプロピル)ホスフェート、クロロテトラブロモメタン、ヘキサクロロベンゼン、ヘキサブロモベンゼン、ヘキサブロモシクロデカン、ヘキサブロモビフェニル、トリブロモフェニルアリルエーテル、テトラクロロビスフェノールA、テトラブロモビスフェノールA、ビス(ブromoエチルエーテル)テトラブロモビスフェノールA、ビス(クロロエチルエーテル)テトラクロロビスフェノールA、トリス(2,3-ジブロモプロピル)イソシアヌレート、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジブロモフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシエトキシ-3,5-ジブロモフェニル)プロパン等のハロゲン系難燃剤として使用されている化合物、そしてジクロロフェニルトリクロロエタン等の有機クロロ系農薬として使用されている化合物も挙げられる。

【0103】有機酸エステルの具体例としては、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル等が挙げられる。有機酸アミドの具体例としては、カルボン酸アミド、スルホン酸アミド等が挙げられる。更に有機酸イミドの具体例としては、カルボン酸イミド、スルホン酸イミド等が挙げられる。

【0104】この他本発明に係る放射線感応性物質とし

て、特開昭58-105143号公報、特開昭58-203434号公報、特開昭59-231534号公報、特開昭60-24545号公報、特開昭60-121445号公報、特開昭61-226745号公報、特開昭61-260239号公報、特開昭62-36657号公報、特開昭62-123444号公報、特開昭62-178562号公報、特開昭62-284354号公報、特開昭63-24244号公報、特開昭63-113451号公報、特開昭63-220139号公報、特開昭63-98652号公報、特開平2-125260号公報、特開平3-144648号公報、特開平2-247653号公報、特開平4-291258号公報、特開平4-340549号公報、特開平4-367864号公報、特開平5-113666号公報、特開平6-186735号公報、USP第3,666,473号明細書、USP第4,115,128号明細書、USP第4,173,470号明細書、USP第4,526,856号明細書等に記載の公知公用のものを使用することが可能である。また放射線感応性物質としては、2種以上の異なる種類のものを使用しても良い。

【0105】尚、本発明が上記具体例によって、何等限定されるものでないことは勿論である。フォトレジスト組成物において、放射線感応性物質の配合割合は、アルカリ可溶性樹脂100重量部に対して1~100重量部であり、好ましくは3~50重量部である。

【0106】本発明において、前記アルカリ可溶性樹脂の現像液に対する溶解性を調節する目的から、必要に応じて酸架橋性化合物を使用することが可能である。本発明において、酸架橋性化合物とは、前記放射線の照射下で酸を生成可能な化合物の存在下で照射時に架橋し、放射線の照射部のアルカリ可溶性樹脂のアルカリ現像液に対する溶解性を低下させる物質をいい、このような性質を有する公知慣用の物質であれば何等制限なく使用することが可能である。その中でも、C-O-R基(ここでRは水素原子またはアルキル基である)を分子中に有する化合物、あるいはエポキシ基を有する化合物が好ましい。

【0107】C-O-R基を有する化合物の具体例としては、例えば特開平2-247653号公報や特開平5-113666号公報等に記載されたメラミン-ホルムアルデヒド樹脂、アルキルエーテルメラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、アルキルエーテル化ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、アルキルエーテル化ユリア樹脂、ウレタン-ホルムアルデヒド樹脂、アルキルエーテル基含有フェノール系化合物等が挙げられる。酸架橋性化合物として、2種以上の異なる種類のものを混合し使用しても良い。またフォトレジスト組成物において、酸架橋性化合物の配合割合は、アルカリ可溶性樹脂100重量部に対して0.1~100重量部が好ましく、1~50重量部がより好ましい。酸架橋性化合物が0.1重量部

未満であると、レジストパターン形成が困難になり、逆に100重量部を越えると現像残が発生することがある。

【0108】溶剤(3)としては、公知慣用のものを何等制限無く使用することが可能である。すなわち、従来、フォトレジスト剤をシリコンウエハーに塗布する際、塗布性の向上、ストリーションの発生防止、現像性の向上のために、特開昭62-36657号公報、特開平4-340549号公報、特開平5-113666号公報等に記載されている様に、様々な溶剤組成が提案されているが、本発明に係るフッ素系界面活性剤を使用すれば、この様なやっかいな溶剤調整をしなくても、公知慣用の溶剤の使用により、優れた塗布性、ストリーションの発生防止、液中パーティクルの発生防止、泡の抱き込みの低減化、現像時の現像液の塗れ性向上に伴う優れた現像性を得ることが可能となる。また近年、人体への安全性の観点から、従来フォトレジスト剤に使用されてきたエチルセロソルブアセテート等の様な溶剤から、乳酸エチル等の安全性の高い溶剤が使用される様になり、塗布性やストリーションの発生防止によりきめ

細かな注意が必要となっているが、本発明に係るフッ素系界面活性剤を使用すれば、この様な問題点も払拭できるという利点がある。それ故、本発明に係るフォトレジスト組成物においては、従来にもまして広範囲な溶剤を選択することが可能である。

【0109】尚、本発明が上記具体例によって、何等限定されるものでないことは勿論である。溶剤としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、ジクロヘプタノン、2-ヘプタノン、メチルイソブチルケトン、ブチロラクトン等のケトン類、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、iso-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、iso-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、ペンタノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール等のアルコール類、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル等のアルコールエーテル類、蟻酸エチル、蟻酸プロピル、蟻酸ブチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸ブチル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸ブチル、酪酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル等のエステル類、2-オキシプロピオン酸メチル、2-オキシプロピオン酸エチル、2-オキシプロピオン酸プロピル、2-オキシプロピオン酸ブチル、2-メトキシ

ロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-メトキシプロピオン酸ブチル等のモノカルボン酸エステル類、セロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート等のセロソルブエステル類、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコール類、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等のジエチレングリコール類、トリクロロエチレン、フロン溶剤、HCF₃、HFC等のハロゲン化炭化水素類、パーフロロオクタンの様な完全フッ素化溶剤類、トルエン、キシレン等の芳香族類、ジメチルアセチアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチルアセチアミド、N-メチルピロリドン等の極性溶剤等を挙げることができ、

【0110】成書「溶剤ポケットハンドブック」(有機合成化学協会編、オーム社)に記載されている溶剤や、特開昭58-105143号公報、特開昭58-203434号公報、特開昭59-231534号公報、特開昭60-24545号公報、特開昭60-121445号公報、特開昭61-226745号公報、特開昭61-260239号公報、特開昭62-36657号公報、特開昭62-123444号公報、特開昭62-178562号公報、特開昭62-284354号公報、特開昭63-24244号公報、特開昭63-113451号公報、特開昭63-220139号公報、特開昭63-98652号公報、特開平2-125260号公報、特開平3-144648号公報、特開平2-247653号公報、特開平4-291258号公報、特開平4-340549号公報、特開平4-367864号公報、特開平5-113666号公報、特開平6-186735号公報、USP第3, 666, 473号明細書、USP第4, 115, 128号明細書、USP第4, 173, 470号明細書、USP第4, 526, 856号明細書等に記載されている公知公用の溶剤等を挙げることができ、これらを使用することが可能である。本発明に係るフォトレジスト剤の溶剤としては、2種以上の異なる溶剤を混合して使用することも可能である。

【0111】尚、本発明が上記具体例によって、何等限定されるものでないことは勿論である。本発明に係るフォトレジスト組成物において、溶剤の配合割合はフォトレジスト組成物を基板に塗布する際の必要膜厚と塗布条件に応じて適宜調整が可能であるが、一般的にはアルカリ可溶性樹脂と放射線感応性物質とを合計したもの10

0重量部に対して10~10,000重量部であり、好ましくは50~2,000重量部である。

【0112】また本発明において、本発明に係るフッ素系界面活性剤の配合割合はフォトレジスト組成物を基板に塗布する際の必要膜厚と塗布条件や、使用する溶剤の種類に応じて適宜調整が可能であるが、通常アルカリ可溶性樹脂100重量部に対して0.0001~5重量部であり、好ましくは0.0005~1重量部である。

【0113】本発明に係るフォトレジスト組成物において、フッ素系界面活性剤の存在は極めて重要であり、該フッ素系界面活性剤が欠落すると、優れた塗布性、ストリーションの発生防止、液中パーティクルの発生防止、泡の抱き込みの低減化、現像時の現像液の塗れ性向上に伴う優れた現像性を発現する上で支障を来すことになる。

【0114】本発明に係るフォトレジスト組成物において、必要に応じて公知慣用の界面活性剤、保存安定剤、顔料、染料、蛍光剤、発色剤、可塑剤、増粘剤、チクソ剤、樹脂溶解抑制剤、シランカップリング剤等の密着性強化剤等を添加することが可能であることは言うまでもない。

【0115】本発明に係るフォトレジスト組成物の塗布方法としては、スピンコーティング、ロールコーティング、ディップコーティング、スプレーコーティング、ブレードコーティング、カーテンコーティング、グラビアコーティング等、公知慣用の塗布方法を広く使用することが可能である。

【0116】本発明に係るフッ素系界面活性剤は、さらにはハロゲン化写真感光材料の製造、平版印刷版の製造、カラーフィルター用材料等の液晶関連製品の製造、PS版の製造、その他のフォトファブリケーション工程等の単層、あるいは多層コーティング組成物に用いられる各種樹脂ヘレベリング剤として添加することもできる。添加することによりピンホール、ゆず肌、塗りムラ、ハジキ等の無い優れた平滑性を発現する。

【0117】また更にはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル等の汎用プラスチックからPPS、PBT等のエンジニアリングプラスチック、更には熱可塑性エラストマーの基礎物性を低下させずに得られた成形物の表面にこれまでにない非粘着性、低摩擦性、撥水撥油性、防汚性等の性能を発現させる樹脂改質剤としても使用することが可能である。

【0118】

【実施例】以下に本発明に係る具体的な合成例、実施例を挙げ本発明をより詳細に説明するが、本具体例等によ

って発明が何等限定されるものではないことは勿論である

合成例1

攪拌装置、コンデンサー、温度計を備えたガラスフラスコにフッ素化アルキル基含有(メタ)アクリレート単量体(a-1)19重量部、分岐状脂肪族炭化水素基を有するエチレン性不飽和単量体(b-25)30重量部、分子量400のエチレンオキシドとプロピレンオキシドとの共重合体を側鎖にもつモノアクリレート化合物39重量部、テトラエチレングリコールの両末端がメタクリレート化された化合物4重量部、メチルメタクリレート8重量部、そしてイソプロピルアルコール(以下、IPAと略す)350重量部を仕込み、窒素ガス気流中、還流下で、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル(以下、AIBNと略す)1重量部と、連鎖移動剤としてラウリルメルカプタン10重量部を添加した後、85℃にて7時間還流し重合を完成させた。

【0119】この重合体のゲルパーミエーショングラフ(以後GPCと略す)によるポリスチレン換算分子量はMn=5,500であった。この共重合体をフッ素系界面活性剤1とする。

【0120】合成例2~17

各種フッ素化アルキル基含有(メタ)アクリレート単量体(A)と側鎖が分岐している脂肪族炭化水素基を有するエチレン性不飽和単量体(B)、ポリオキシエチレン基含有エチレン性不飽和単量体(C)、1分子中に2個以上の不飽和結合を有するエチレン性不飽和単量体(D)、及び(A)、(B)、(C)、(D)以外のエチレン性不飽和単量体(E)、連鎖移動剤とを表-1及び表-2に示す割合で用いた以外は合成例1と同様にしてフッ素系共重合体を得た。それらの重合体の分子量測定の結果を表-1及び表-2に記した。尚、表-1及び表-2中の各原料の仕込比は重量部で、原料の記号は本文に掲載した化合物を示している。

【0121】合成例18

3-メタクリロキシプロピルトリストリメチルシロキシシラン(分子量422)を12重量部用い、それ以外の単量体、及び連鎖移動剤とを表-2に示す割合で用いた以外は合成例1と同様にしてフッ素系共重合体を得た。それらの重合体の分子量測定の結果を表-2に記した。尚、表-1及び表-2中の各原料の仕込比は重量部で、原料の記号は本文に掲載した化合物を示している。

【0122】

【表1】

合成例	フッ素系重合体	(A) (部)	(B) (部)	(C)	遷移助剤 (部)	重合剤 (部)	溶剤 (部)	分子量Mn
1	1	a-1 10	b-25 30	分子重約400のエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体の片末端アクリレート オクトラエチレングリコールの両末端メタクリレート メチルメタクリレート	39 4 8 10	AIBN 1	IPA 350	5,500
2	2	"	"	分子重約400のエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体の片末端アクリレート テトラエチレングリコールの両末端メタクリレート メチルメタクリレート	35 4 8 10	AIBN 1	IPA 350	6,000
3	3	"	"	分子重約400のエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体の片末端アクリレート テトラエチレングリコールの両末端メタクリレート メチルメタクリレート	53 4 8 10	AIBN 1	IPA 350	12,000
4	4	"	"	分子重約400のエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体の片末端アクリレート テトラエチレングリコールの両末端メタクリレート メチルメタクリレート	38 4 8 10	AIBN 0.3	IPA 350	170,000
5	5	"	"	分子重約400のエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体の片末端アクリレート オクトラエチレングリコールの両末端メタクリレート メチルメタクリレート	39 4 8 12	AIBN 2	IPA 350	1,400
6	6	"	"	分子重約400のエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体の片末端アクリレート オクトラエチレングリコールの両末端メタクリレート メチルメタクリレート	64 4 8 10	AIBN 1	IPA 350	4,800
7	7	"	"	分子重約500のネオペンタメチルオキシドとプロピレンオキシドの共重合体の片末端アクリレート イソボルニルアクリレート テトラエチレングリコールの両末端メタクリレート メチルメタクリレート	28 10 4 8	AIBN 1	IPA 350	4,200
8	8	"	"	分子重約400のポリエチレンオキシドを親鎖にもつアクリレート 1,4,6-ペンタメチルペンタグリコールの両末端メタクリレート メチルメタクリレート	39 15 4 8	AIBN 1	IPA 350	6,100
9	9	"	b-21 90	分子重約400のエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体の片末端アクリレート テトラエチレングリコールの両末端メタクリレート メチルメタクリレート	39 4 8 10	AIBN 1	IPA 350	6,000

[0123]

[例2]

合成例	フッ素系 重合体	(A) (部)	(B) (部)	(C)	遷移移動量 (部)	重合 開始剤 (部)	溶剤 (部)	分子量Mn
10	10	"	b-16 30	分子重約400のエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体の片末端アクリレート オキソラエチレングリコールの両末端メタクリレート	99 48	AIBN 1	IPA 350	9,600
11	11	a-47 10	b-25 30	分子重約400のポリエチレンオキシドを鎖にもつアクリレート 分子重約400のポリプロピレンオキシドを鎖にもつアクリレート オキソラエチレングリコールの両末端メタクリレート	20 19 48	AIBN 1	IPA 350	5,200
12	12	a-1 19	b-15 30	分子重約400のエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体の片末端アクリレート オキソラエチレングリコールの両末端メタクリレート	39 48	AIBN 1	IPA 350	8,600
13	13	"	—	分子重約400のエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体の片末端アクリレート オキソラエチレングリコールの両末端メタクリレート	30 39 48	AIBN 1	IPA 350	6,800
14	14	"	—	分子重約400のエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体の片末端アクリレート オキソラエチレングリコールの両末端メタクリレート	69 48	AIBN 1	IPA 350	7,700
15	15	—	b-25 30	分子重約400のエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体の片末端アクリレート オキソラエチレングリコールの両末端メタクリレート	58 48	AIBN 1	IPA 350	9,800
16	16	a-1 25	b-25 40	オキソラエチレングリコールの両末端メタクリレート	8 27	AIBN 1	IPA 350	14,000
17	17	"	"	—	—	AIBN 1	IPA 350	6,100
18	18	"	18	分子重約400のエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体の片末端アクリレート オキソラエチレングリコールの両末端メタクリレート	12 58 48	AIBN 1	IPA 350	3,500

【0124】実施例1

以下に示す4種類の塗料に対して、合成例1のフッ素系共重合体を樹脂固形分に対して0.5%添加し、その塗料用樹脂液、及び以下に示す各々の条件にて得られた塗膜表面について、以下の様な評価を実施した。尚、以下の条件で得られた塗膜の膜厚はすべて30μmであった。

(塗料の種類と塗膜作成方法)

①アクリル常乾塗料

アクリディック A-181 (大日本インキ化学工業株式会社製)を用い、バーコーターにて鋼板 (SPCC-SB) に塗布後、室温にて1週間放置することにより評価用塗膜を得た。

②二液アクリルウレタン塗料

アクリディック A-801-P、及び硬化剤としてバーノック DN-930 (いずれも大日本インキ化学工業株式会社製)を用い、バーコーターにて鋼板 (SPCC-SB) に塗布後、80℃にて20分間の加熱処理を行い、評価用塗膜を得た。

③焼き付けアクリルメラミン塗料

アクリディック A-465及びスーパーベッカミン L-117-60 (いずれも大日本インキ化学工業株式会社製)を用い、鋼板 (SPCC-SB) にスプレー吹き付けによりコーティングした後、150℃にて30分間焼き付けを行い、評価用塗膜を得た。

④焼き付けアルキッドメラミン塗料

ベッコゾール WB-703、及びスーパーベッカミン L-117-60 (いずれも大日本インキ化学工業株

式会社製)を用い、鋼板(SPCC-SB)にスプレー吹き付けによりコーティングした後、150℃にて30分間焼き付けを行い、評価用塗膜を得た。

【0125】以上のようにして得られた塗膜表面について、以下の様な項目について評価した。また上述の4種の塗料用樹脂液についても以下の様な評価を実施した。

<試験方法及び評価基準>

(1) 泡立ち性

得られた塗料用樹脂液50ccを、100ccの密栓付きサンプル瓶に採取し、30cmの振幅で1秒間に2回 10の割合で50回浸透し、静置後の気泡の状況を確認した。

【0126】

○：静置と共に気泡が消滅する。

△：静置開始後、1分後には気泡が消滅している。

×：静置開始後、1分後でも気泡が存在している。

(2) レベリング性

得られた塗膜表面のレベリング性について、その平滑性、ハジキの有無等の観点より目視にて評価した。

【0127】

○：塗りむら、ハジキが全くない。

△：塗りむらは殆どないが、ハジキが塗膜表面に観察される。

×：塗りむらが観察され、さらにハジキが観察される。

(3) リコート性

得られた塗膜表面に1mm角で100マスの碁盤目をカッターナイフで作成し、セロテープ(登録商標)剥離試験を行った。評価は100マス中の剥離しなかったマス数にて表示した。

【0128】実施例2～14

フッ素系共重合体として合成例2～12、合成例16、及び17を用いた以外は上記実施例1と全く同様にして得られた塗膜、及び塗料用樹脂液を用い、評価についても実施例1と同様に行った。

【0129】比較例1

フッ素系共重合体を添加しなかった以外は上記実施例1と全く同様にして得られた塗膜、及び塗料用樹脂液を用い、評価についても実施例1と同様に行った。

【0130】比較例2～9

合成例13～15、及び合成例18のフッ素系共重合体、合成例14と15の50/50(重量比)混合物、もしくは市販のフッ素系界面活性剤を用いた以外は上記実施例1と全く同様にして得られた塗膜、及び塗料用樹脂液を用い、評価についても実施例1と同様に行った。

【0131】以上の評価結果を表-3及び表-4に示す。

【0132】

【表3】

実施例	フッ素系 重合体	アクリル常乾塗料				二液アクリルウレタン塗料				焼き付けアクリルメラミン塗料				焼き付けアルキッドメラミン塗料			
		泡立ち性	バグ性	耐水性	泡立ち性	バグ性	耐水性	泡立ち性	バグ性	耐水性	泡立ち性	バグ性	耐水性	泡立ち性	バグ性	耐水性	泡立ち性
1	1	○	○	100	○	○	100	○	○	100	○	○	100	○	○	100	○
2	2	○	○	100	○	○	100	○	○	100	○	○	100	○	○	100	○
3	3	○	○	99	○	○	100	○	○	100	○	○	99	○	○	100	○
4	4	○	△	99	○	△	100	○	△	100	○	○	100	○	○	100	○
5	5	○	△	100	○	△	100	○	○	100	○	○	100	○	○	100	○
6	6	△	○	100	△	○	100	△	○	100	○	○	100	△	○	100	○
7	7	△	○	100	△	○	100	○	○	100	○	○	100	○	○	100	○
8	8	○	○	100	○	○	100	○	○	100	○	○	100	○	○	100	○
9	9	○	○	100	○	○	100	○	○	100	○	○	100	○	○	100	○
10	10	○	○	100	○	○	100	○	△	100	○	○	100	○	△	100	○
11	11	○	○	100	○	○	100	○	○	100	○	○	100	○	○	100	○
12	12	△	△	100	△	△	100	△	△	100	○	○	100	○	○	100	○

実施例	フッ素系 共重合体	アクリル骨乾塗料				二液アクリルウレタン塗料				接着付けアクリルメラミン塗料				接着付けアキッドメラミン塗料			
		泡立ち性	バウダ性	バウダ性	バウダ性	泡立ち性	バウダ性	バウダ性	バウダ性	泡立ち性	バウダ性	バウダ性	バウダ性	泡立ち性	バウダ性	バウダ性	バウダ性
13	16	○	○	100	100	○	△	△	100	○	△	△	100	○	△	△	100
14	17	○	△	100	100	△	△	△	100	○	△	△	100	○	△	△	100
比較例1	-	○	×	100	100	○	×	×	100	○	×	×	100	○	×	×	100
比較例2	13	×	○	80	80	×	○	○	77	×	×	×	85	×	○	○	83
比較例3	14	×	×	95	95	×	×	×	94	×	×	×	91	×	△	△	96
比較例4	15	×	×	94	94	×	×	×	88	×	×	×	90	×	△	△	89
比較例5	18	△	△	100	100	△	△	△	100	△	△	△	100	△	○	○	100
比較例6	14, 15の 混合物	△	×	88	88	△	×	×	90	×	×	×	85	×	×	×	86
比較例7	14, 17, 17 F-177	×	×	90	90	×	×	×	92	×	×	×	91	×	△	△	90
比較例8	14, 17, 17 F-179	△	△	49	49	△	×	×	52	△	△	△	61	△	△	△	64
比較例9	705-1 FC-430	×	△	76	76	×	×	×	81	×	×	×	83	×	△	△	77

【0134】メガファック F-177、F-179は大日本インキ化学工業株式会社製のフッ素系界面活性剤である。フロラード FC-430は、住友スリーエム株式会社製のフッ素系界面活性剤である。

【0135】実施例15～31、比較例10～22
2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノンと α -ナフトキシジアジド-5-スルホニルクロライドとの縮合物27重量部と、クレゾールとホルムアルデヒドとを縮合してなるノボラック樹脂100重量部を乳酸エチル400重量部に溶解して溶液を調整し、これに合成例1～18のフッ素系共重合体、合成例14と15の50/50

(重量比)混合物、もしくは市販のフッ素系界面活性剤を溶液中の固形分に対して所定量の濃度になる様に添加し、0.1 μ mのPTFE製フィルターで精密濾過してフォトレジスト組成物を調製した。このフォトレジスト組成物を直径8インチのシリコンウエハー上に、回転数3,000rpmでスピンコーティングした後、ホットプレート上にて90秒間加熱して溶媒を除去し、膜厚が1.5 μ mのレジスト膜を有するウエハーを得た。以上の様にして得られたレジスト膜を有するシリコンウエハーについて、以下の様な項目について評価した。

【0136】また、フォトレジスト溶液についても、以

下の様な評価を実施した。評価結果を表-5、表-6及び表-7に示す。

*【0137】

*【表5】

実施例	フッ素系 共重合体 (ppm)	泡立ち性	ストリーション	表面荒さ (インク0-A)	撥水性 (度)	塗布性	静的表面張力 (mN/m)	表面損失係数 ($\times 10^{-3}$ mJ)
15	1 10	○	○	51	83	○	27.7	70
16	1 50	○	○	43	87	○	27.3	62
17	1 200	○	○	39	88	○	27.1	56
18	1 500	○	○	37	70	○	26.9	50
19	2 50	○	○	46	70	○	26.9	64
20	3 50	○	△	52	65	△	28.3	87
21	4 50	○	○	58	67	○	27.3	98
22	5 50	○	○	44	65	○	27.5	80
23	6 50	△	○	50	68	○	27.2	69
24	7 50	○	○	47	64	○	27.6	63
25	8 50	○	○	46	63	○	23.3	57
26	9 50	○	○	53	62	○	27.3	63

【0138】

【表6】

実施例	フッ素系 重合体 (ppm)	泡立ち性	ストリーション	表面荒さ (μm)	撥水性 (度)	塗布性	静的表面張力 (mN/m)	表面損失係数 ($\times 10^{-5} \text{ mJ}$)
27	10 50	○	○	60	66	△	27.4	72
28	11 50	○	○	48	69	○	27.5	30
29	12 50	△	△	63	69	△	27.3	73
30	16 50	○	○	61	70	△	27.6	33
31	17 50	○	○	66	74	△	27.7	31
比較例10	13 50	×	×	88	84	△	27.6	145
比較例11	13 500	×	△	92	96	△	27.3	127
比較例12	14 50	×	△	510	80	×	27.7	410
比較例13	14 500	×	△	507	83	×	27.4	393
比較例14	15 50	×	×	618	63	×	27.3	460
比較例15	15 500	×	×	582	70	×	27.2	437

【0139】

* * 【表7】

実施例	フッ素系 重合体 (ppm)	泡立ち性	ストリーション	表面荒さ (μm)	撥水性 (度)	塗布性	静的表面張力 (mN/m)	表面損失係数 ($\times 10^{-5} \text{ mJ}$)
比較例16	18 50	○	△	55	82	○	27.9	80
比較例17	18 500	○	△	53	85	○	27.9	80
比較例18	14, 15の 混合物 50	×	×	370	96	×	27.1	240
比較例19	メガファック F-173	△	△	360	82	△	27.9	153
比較例20	メガファック F-177	×	×	140	76	△	28.5	217
比較例21	メガファック F-179	△	×	130	83	×	26.5	150
比較例22	フロード FC-430	×	×	460	77	×	28.3	210

【0140】メガファック F-173、F-177、F-179は大日本インキ化学工業株式会社製のフッ素系界面活性剤である。フロード FC-430は、住友スリーエム株式会社製のフッ素系界面活性剤である。

【0141】表中、フッ素系重合体もしくは市販界面活性剤の添加量 (ppm) は、フォトレジスト剤の固形分に対するフッ素系重合体の固形分の量である。実施例15に示したフォトレジスト組成物の溶剤を、乳酸エチル／プロピレングリコールモノメチルエーテル（重量比で

70／30）の混合溶剤、もしくはメチルエチルケトン／2-ヘプタノン（重量比で50／50）の混合溶剤に代えて検討したが、本発明に係るフッ素系重合体である合成例1～12、及び合成例16、17においても良好な結果が得られ、一方合成例13～15、及び18のフッ素系重合体や合成例14と15の50／50（重量比）混合物、及び従来より市販されてきたフッ素系界面活性剤では、良好な結果は得られなかった。

【0142】＜試験方法及び評価基準＞

(1) 泡立ち性

実施例15の様にして調製したフォトリソ液50ccを、100ccの密栓付きサンプル瓶に採取し、30cmの振幅で1秒間に2回の割合で50回浸透し、静置後の気泡の状況を確認した。

【0143】

○：静置と共に気泡が消滅する。

△：静置開始後、1分後には気泡が消滅している。

×：静置開始後、1分後でも気泡が存在している。

(2) ストリエーション

レジスト用組成物に対しては、レジスト膜表面を光学顕微鏡で100倍に拡大し、ストリエーションの発生状況を観察した。

【0144】

○：ストリエーションの発生が認められないもの。

△：ストリエーションがやや認められるもの。

×：ストリエーションが顕著に認められるもの。

(3) 表面荒さ

レジスト膜表面の荒さを、ランクテラー・ホブソン社製の表面荒さ計“タリステップ”を用いて測定した。測定数は21ポイント/1ウェハーであり、測定点21個の平均値を求めた。

(4) 撥水性

現像等の後加工適性の指標として、レジスト用組成物を用いて塗工後皮膜表面の液滴落下直後の水接触角測定を行った。接触角の測定は自動接触角計CA-Z型（協和界面科学株式会社製）を用い、液滴法にて実施した。

(5) 塗布性

レジスト膜表面を目視観察し、塗れ残りの有無を観察した。

【0145】

○：塗れ残り無し。

△：ウェハー周辺の極一部に塗れ残りが認められるもの。

×：ウェハー周辺の一部に塗れ残りが認められるもの。

(6) レベリング性

従来よりレベリング性の一つの指標とされてきたウィルヘルミー法による静的表面張力の値、及び本発明者等により見いだされた高速、高剪断力を伴う塗工方法に対するレベリング性の指標の一つになる動的表面張力の値を測定した。

【0146】静的表面張力は、自動平衡式エレクトロ表面張力計ESB-IV型（協和科学株式会社製）を用いて、レジスト溶媒である乳酸エチルとプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートの混合溶媒（重量比にて70/30）に対してフッ素系共重合体もしくは市販界面活性剤の固形分が表3に示す所定の濃度となるように調製し、25℃にて白金板を用いたウィルヘルミー法にて測定した。

【0147】一方、動的表面張力は自動動的表面張力計DST-A1型（協和界面科学株式会社製）を用いて表面積60cm²（最大表面積80cm²、最小表面積20cm²）、測定周期10秒、溶液温度25℃の条件でレジスト溶媒である乳酸エチルとプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートの混合溶媒（重量比にて70/30）に対してフッ素系共重合体もしくは市販界面活性剤の固形分が表-3に示す所定の濃度に調製して得られた溶液を用いて、表面損失エネルギーを10回測定し、その平均値により評価した。尚、本発明における動的表面張力の低下は本評価でいう表面損失エネルギー値が小さいことと同義である。

【0148】

【発明の効果】本発明に係わるフッ素系界面活性剤は、フッ素系界面活性剤の宿命的欠点とされてきた、気泡性、リコート性、現像等の後加工性を実用レベルにまで引き上げ、さらに高速、高剪断力を伴う過酷な塗工方法に対しても優れたレベリング性を発揮させるという効果がある。従って、本発明に係わるフッ素系界面活性剤は、塗料用、レジスト用等の各種コーティング組成物に適用することにより、目的とする性能を十分に発現させることができる。

【公報種別】 特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】 第2部門第1区分

【発行日】 平成16年9月2日(2004.9.2)

【公開番号】 特開平10-309455

【公開日】 平成10年11月24日(1998.11.24)

【出願番号】 特願平9-122145

【国際特許分類第7版】

B 0 1 F 17/52

C 0 8 F 218/02

C 0 8 F 220/18

【F I】

B 0 1 F 17/52

C 0 8 F 218/02

C 0 8 F 220/18

【手続補正書】

【提出日】 平成15年8月20日(2003.8.20)

【手続補正1】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 1 7

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0 0 1 7】

【式中、 R_1 は炭素数1～20のパーフルオロアルキル基、または部分フッ素化アルキル基であり、直鎖状、分岐状、又は主鎖中に酸素原子が介入したもの、例えば $-(CCF_2CF_2)_2CFCF_3$ 等でも良く、 R_1 はH、 CH_3 、 Cl またはFであり、 X は2個の連結基で、具体的には $-(CH_2)_n-$ 、

【手続補正2】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 6 5

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0 0 6 5】

1分子中に2個以上の不飽和結合を有するエチレン性不飽和単量体(D)の具体的化合物としては、重合度1～100の、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、そしてエチレンオキシドとプロピレンオキシドとの共重合体等のポリアルキレングリコールのジ(メタ)アクリル酸エステル、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート及びそのEO変性物、テトラメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート及びそのEO変性物、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、ペンタエリストールトリアクリレート、ペンタエリストールテトラアクリレート、ペンタエリストールテトラアクリレートが挙げられる。また市販品としては、新中村化学工業(株)社製NKエステル1G、2G、3G、4G、9G、14G、23G、BG、HD、NPG、A-200、A-400、A-600、A-HD、A-NPG、APG-200、APG-400、APG-700、A-BPE-4、701A、日本油脂(株)製ブレンマーPDE-50、PDE-100、PDE-150、PDE-200、PDE-400、PDE-600、ADE-200、ADE-400等が挙げられる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 6 6

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0 0 6 6】

尚、本発明が上記具体例によって、何等限定されるものでないことは勿論である。上記のエチレン性不飽和単量体 (D) のうち、各種コーティング組成物中の配合物に対する相溶性、重合反応制御性の点からは、重合度 1 ~ 100 の、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、そしてエチレンオキシドとプロピレンオキシドとの共重合体等のポリアルキレングリコールのジ (メタ) アクリル酸エステルが特に好ましい。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 1 1 8

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0 1 1 8】

【実施例】

以下に本発明に係る具体的な合成例、実施例を挙げ本発明をより詳細に説明するが、本具体例等によって発明が何等限定されるものではないことは勿論である。

合成例 1

攪拌装置、コンデンサー、温度計を備えたガラスフラスコにフッ素化アルキル基含有 (メタ) アクリレート単量体 (a-1) 19 重量部、分岐状脂肪族炭化水素基を有するエチレン性不飽和単量体 (b-25) 30 重量部、分子量 400 のエチレンオキシドとプロピレンオキシドとの共重合体のモノアクリレート化合物 39 重量部、テトラエチレングリコールの両末端がメタクリレート化された化合物 4 重量部、メチルメタクリレート 8 重量部、そしてイソプロピルアルコール (以下、IPA と略す) 350 重量部を仕込み、窒素ガス気流中、還流下で、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル (以下、AIBN と略す) 1 重量部と、連載移動剤としてラウリルメルカプタン 10 重量部を添加した後、85℃にて 7 時間還流し重合を完成させた。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 1 1 9

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0 1 1 9】

この重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (以後 GPC と略す) によるポリスチレン換算分子量は $M_n = 5,500$ であった。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 1 2 0

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0 1 2 0】

合成例 2 ~ 17

各種フッ素化アルキル基含有 (メタ) アクリレート単量体 (A) と分岐している脂肪族炭化水素基を有するエチレン性不飽和単量体 (B)、ポリオキシエチレン基含有エチレン性不飽和単量体 (C)、1 分子中に 2 個以上の不飽和結合を有するエチレン性不飽和単量体 (D)、及び (A)、(B)、(C)、(D) 以外のエチレン性不飽和単量体 (E)、連載移動剤とを表-1 及び表-2 に示す割合で用いた以外は合成例 1 と同様にしてフッ素系共重合体を得た。それらの重合体の分子量測定の結果を表-1 及び表-2 に記した。尚、表-1 及び表-2 中の各原料の仕込比は重量部で、原料の記号は本文に掲載した化合物を

示している。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0146

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0146】

静的表面張力は、自動平衡式エレクトロ表面張力計ESB-IV型（協和科学株式会社製）を用いて、レジスト溶媒である乳酸エチルとプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートの混合溶媒（重量比にて70/30）に対してフッ素系共重合体もしくは市販界面活性剤の固形分が表5～7に示す所定の濃度となるように調製し、25℃にて白金板を用いたウィルヘルミー法にて測定した。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0147

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0147】

一方、動的表面張力は自動動的表面張力計DST-A1型（協和界面科学株式会社製）を用いて表面積60cm²（最大表面積80cm²、最小表面積20cm²）、測定周期10秒、溶液温度25℃の条件でレジスト溶媒である乳酸エチルとプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートの混合溶媒（重量比にて70/30）に対してフッ素系共重合体もしくは市販界面活性剤の固形分が表5～7に示す所定の濃度に調製して得られた溶液を用いて、表面損失エネルギーを10回測定し、その平均値により評価した。尚、本発明における動的表面張力の低下は本評価でいう表面損失エネルギー値が小さいことと同義である。

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The fluorochemical surfactant which consists of a copolymer to which it carries out a polymerization, having used as the indispensable configuration unit the ethylenic unsaturated monomer (A) which has a fluorination alkyl group, and the ethylenic unsaturated monomer (B) which has a letter aliphatic hydrocarbon radical of branching.

[Claim 2] The surfactant according to claim 1 with which the letter aliphatic hydrocarbon radical of branching of a monomer (B) contains the 3rd class carbon or the at least one 4th class carbon.

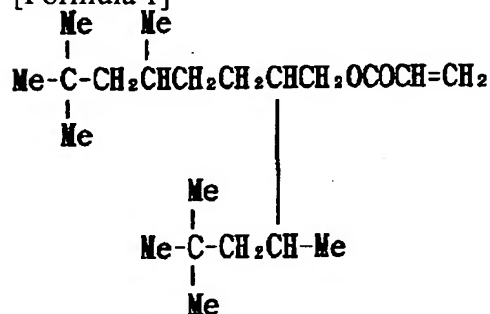
[Claim 3] The surfactant according to claim 1 or 2 whose sum total of the carbon number of the letter aliphatic hydrocarbon radical of branching of a monomer (B) is four or more.

[Claim 4] The surfactant according to claim 2 or 3 with which the letter aliphatic hydrocarbon radical of branching of a monomer (B) contains the 3rd class carbon or the two 4th class carbon or more.

[Claim 5] The surfactant according to claim 3 or 4 whose sum total of the carbon number of the letter aliphatic hydrocarbon radical of branching of a monomer (B) is eight or more.

[Claim 6] The surfactant of claims 1-5 whose monomers (B) are the compounds expressed with the following general formula given in any 1 term.

[Formula 1]



[Claim 7] The surfactant of claims 1-6 which furthermore use a polyoxyalkylene group content ethylenic unsaturated monomer (C) as a configuration unit of a copolymer given in any 1 term.

[Claim 8] The surfactant according to claim 7 with which the polyoxyalkylene group in a monomer (C) is constituted by oxyethylene and the repeat unit of oxypropylene.

[Claim 9] The surfactant of claims 1-8 which furthermore use the ethylenic unsaturated monomer (D) which has two or more unsaturated bonds into 1 molecule as a configuration unit of a copolymer given in any 1 term.

[Claim 10] The surfactant according to claim 9 whose weight rates of each monomer of the monomer (A) which constitutes a copolymer, (B), (C), and (D) are 10-40/60 / 80 / 10. [5-60] [10-80] [1-10]

[Claim 11] The surfactant of claim 1-10 whose number average molecular weight of a copolymer is 200,000 or less [1,000 or more] given in any 1 term.

[Claim 12] The constituent for coatings characterized by coming to contain the fluorochemical surfactant of claim 1-11 given in any 1 term.

[Claim 13] The constituent for coatings characterized by coming to contain the fluorochemical

surfactant of claim 1-11 given in any 1 term.

[Claim 14] The resist constituent characterized by coming to contain the fluorochemical surfactant of claim 1-11 given in any 1 term.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CORRECTION OR AMENDMENT

[Kind of official gazette] Printing of amendment by the convention of 2 of Article 17 of Patent Law
 [Section partition] The 1st partition of the 2nd section
 [Publication date] September 2, Heisei 16 (2004. 9.2)

[Publication No.] JP,10-309455,A
 [Date of Publication] November 24, Heisei 10 (1998. 11.24)
 [Application number] Japanese Patent Application No. 9-122145
 [The 7th edition of International Patent Classification]

B01F 17/52
 C08F218/02
 C08F220/18

[FI]

B01F 17/52
 C08F218/02
 C08F220/18

[Procedure revision]
 [Filing Date] August 20, Heisei 15 (2003. 8.20)
 [Procedure amendment 1]
 [Document to be Amended] Specification
 [Item(s) to be Amended] 0017
 [Method of Amendment] Modification
 [The contents of amendment]
 [0017]

Rf may be the perfluoroalkyl radical or partial fluorination alkyl group of carbon numbers 1-20 among [type, and the shape of a straight chain, the letter of branching, or the thing to which the oxygen atom intervened into the principal chain, for example, -(OCF₂CF₂)₂CF(CF₃)₂ grade, may be used, and R₁ is H, CH₃, Cl, or F, X is a divalent connection radical, and it is specifically -(CH₂)_n -

[Procedure amendment 2]
 [Document to be Amended] Specification
 [Item(s) to be Amended] 0065
 [Method of Amendment] Modification
 [The contents of amendment]
 [0065]

As the concrete compound of the ethylenic unsaturated monomer (D) which has two or more unsaturated bonds in 1 molecule, The polyethylene glycol of degrees of polymerization 1-100, a polypropylene glycol, And the II (meta) acrylic ester of polyalkylene glycols, such as a copolymer of ethylene oxide and propylene oxide, 1,6-hexanediol diacrylate, neopentyl glycol diacrylate, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate and its EO denaturation object, Tetra-methylol pro

pantry (meta) acrylate and its EO denaturation object, tetramethylolmethane tetraacrylate, PENTAERISUTORUTORI acrylate, pentaerythritol tetra acrylate, and pentaerythritol tetra acrylate are mentioned. Moreover, it is a commercial item. **, the NK ester 1G, 2G, 3G, and 4G by Shin-Nakamura Chemical [Co., Ltd.] Co., Ltd., 9G, 14G, 23G, BG, HD and NPG, A-200, A-400, A-600, A-HD, A-NPG, APG-200, APG-400, APG-700, A-BPE-4,701A, the Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make -- BUREMMA PDE-50, PDE-100, and PDE- 150, PDE-200, PDE-400, PDE-600, ADE-200, and ADE-400 grade are mentioned.

[Procedure amendment 3]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0066

[Method of Amendment] Modification

[The contents of amendment]

[0066]

In addition, of course, this invention is not what is limited in any way by the above-mentioned example. From the point of compatibility and a polymerization reaction controllability over the compound in [various] a coating constituent, especially the JI (meta) acrylic ester of polyalkylene glycols, such as a copolymer of the polyethylene glycol, the polypropylene glycol and ethylene oxide, and propylene oxide of degrees of polymerization 1-100, is desirable among the above-mentioned ethylenic unsaturated monomers (D).

[Procedure amendment 4]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0118

[Method of Amendment] Modification

[The contents of amendment]

[0118]

[Example]

Although the concrete synthetic example and example concerning this invention are given to below and this invention is explained more to a detail, of course, it is not that to which invention is limited in any way by this example etc.

The synthetic example 1

the ethylenic unsaturated monomer (b-25) 30 weight section which has the fluorination alkyl group content (meta) acrylate monomer (a-1) 19 weight section and a letter aliphatic hydrocarbon radical of branching in the glass flask equipped with churning equipment, the capacitor, and the thermometer, and monoacrylate compound of the copolymer of the ethylene oxide of molecular weight 400, and propylene oxide Compound with which the both ends of 39 weight sections and tetraethylene glycol were methacrylate-ized Four weight sections and methyl methacrylate 8 weight sections -- and After teaching the isopropyl alcohol (it abbreviates to IPA hereafter) 350 weight section and adding the lauryl mercaptan 10 weight section as a series migration agent with the azobisisobutyronitril (it abbreviates to azobisisobutironitoriru hereafter) 1 weight section as a polymerization initiator in a nitrogen gas air current and under reflux, it flowed back at 85 degrees C for 7 hours, and the polymerization was completed.

[Procedure amendment 5]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0119

[Method of Amendment] Modification

[The contents of amendment]

[0119]

The polystyrene conversion molecular weight by the gel permeation chromatography (it abbreviates to GPC henceforth) of this polymer was Mn=5,500.

[Procedure amendment 6]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0120

[Method of Amendment] Modification

[The contents of amendment]

[0120]

The synthetic examples 2-17

Various fluorination alkyl group content (meta) acrylate monomers (A) and the ethylenic unsaturated monomer which has a branched aliphatic hydrocarbon radical (B), The fluorine system copolymer was obtained like the synthetic example 1 except having used at a rate which shows ethylenic unsaturated monomers (E) other than a polyoxyethylene radical content ethylenic unsaturated monomer (C), the ethylenic unsaturated monomer (D) which has two or more unsaturated bonds in 1 molecule and (A), (B), (C), and (D), and a chain transfer agent in Table -1 and -2. The result of the determination of molecular weight of those polymers was described in Table -1 and -2. in addition, brewing [of each raw material in Table -1 and -2] -- a ratio is the weight section and the notation of a raw material shows the compound carried in the text.

[Procedure amendment 7]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0146

[Method of Amendment] Modification

[The contents of amendment]

[0146]

Static surface tension was prepared so that the solid content of a fluorine system copolymer or a commercial surfactant might serve as predetermined concentration shown in Tables 5-7 to the mixed solvent (it is 70/30 at a weight ratio) of the ethyl lactate which is a resist solvent, and propylene-glycol-monomethyl-ether acetate using an auto-balance type electro surface-tension-balance ESB-IV mold (consonance science incorporated company make), and it was measured by the WIRUHERUMI method using a platinum plate at 25 degrees C.

[Procedure amendment 8]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0147

[Method of Amendment] Modification

[The contents of amendment]

[0147]

On the other hand, dynamic surface tension uses automatic dynamic-surface-tension meter DST-A1 mold (consonance interface science incorporated company make). The surface area of 60cm² (maximum surface area 80cm², minimum surface area 20cm²), Measurement-cycle 10 seconds, As opposed to the mixed solvent (it is 70/30 at a weight ratio) of the ethyl lactate which is a resist solvent on conditions with a solution temperature of 25 degrees C, and propylene-glycol-monomethyl-ether acetate Using the solution with which the solid content of a fluorine system copolymer or a commercial surfactant prepared to the predetermined concentration shown in Tables 5-7, and was obtained, surface loss energy is measured 10 times and it is the average. It evaluated. In addition, the fall of the dynamic surface tension in this invention is synonymous with the surface loss energy value as used in the field of this evaluation being small.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Advanced homogeneity is searched for, and precision coating is required, and this invention relates to the fluorochemical surfactant which can be used suitable for the coating field which needs a high speed like spin coating and spray coating, and the coating approach which high shearing force requires, and its constituent.

[0002] When advanced homogeneity is searched for, they are [*****] the various coating fields asked for the surface smooth nature of the paint film two coats of was given, for example on several layers. moreover, when precision coating is required and you need a high speed like spin coating and spray coating, and the coating approach which high shearing force requires, [*****] For example, the photolithography process which uses the photoresist which induces radiations, such as ultraviolet rays, far ultraviolet rays, excimer laser light, and an X-ray, They are manufacture of substrates, such as semi-conductor production processes, such as LSI and IC, liquid crystal, and a thermal head, manufacture of a PS plate, other photofabrication processes, etc. in detail.

[0003]

[Description of the Prior Art] Conventionally, in the various coating fields, various leveling agents, such as a hydrocarbon system, a silicone system, and a fluorine system, are used in order to raise the homogeneity of a paint film, and smooth nature.

[0004] The fluorochemical surfactant is broadly used also in it from that the surface tension fall ability is high and there being little contamination after coating. However, the fluorochemical surfactant could be used only for the process which does not have post processing, such as coating of a limitation, top coating, or development, further since the coat after coating lacks the recoatability of practical use level, but the application was limited. Moreover, in the coating approach which requires high shearing force like the high-speed coating for the improvement in productive efficiency or a spin coat, and a spray coat, the foam formation resulting from a fluorochemical surfactant occurred, defoaming took time amount, for this reason, the crater which working efficiency not only gets worse, but originates in a bubble after coating at a front face, the pinhole, the fish eye, etc. arose, and there were problems, such as spoiling product value remarkably, in front of coating.

[0005] The problem that the leveling nature excellent only in surface-tension fall ability being still higher is not obtained has surfaced. The example of a type is spin coating to the substrate of the photoresist in a semi-conductor production process, also when the high leveling agent of old surface-tension fall ability is used, the coating nonuniformity called striae SHON arises, and in the micro-processing field, it has become a fatal fault.

[0006] In order to solve such a trouble, the constituent adapting the surfactant and it like JP,3-30825,A and JP,8-62834,A is proposed. However, a technique given [these] in an official report also has many still inadequate points in the practical processing approach and a process, although a certain amount of effectiveness is accepted.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention pulls up post-processing nature, such as cellularity made into the fault of a fluorochemical surfactant, recoatability, and development, from the former even on practical use level, and aims at offering the fluorochemical surfactant which has the leveling nature which was further excellent also to the severe coating approach accompanied by a

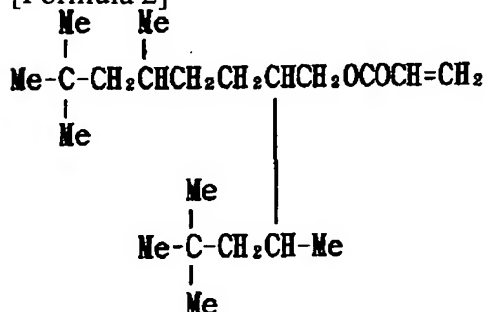
high speed and high shearing force, and its constituent.

[0008]

[Means for Solving the Problem] The result examined wholeheartedly that this invention person etc. should solve the above-mentioned trouble, Consider as an indispensable configuration unit and the fluorochemical surfactant which consists of a copolymer to which the polymerization of the ethylenic unsaturated monomer (A) which has a fluorination alkyl group, and the ethylenic unsaturated monomer (B) which has a letter aliphatic hydrocarbon radical of branching is carried out A coating, Even if it was the coating approach accompanied by a high speed and high shearing force by using into various coatings constituents, such as a resist, it excelled in antifoam and advanced leveling nature was demonstrated, and it finds out having recoatability and post-processing fitness also in the coat after coating further, and came to complete this invention.

[0009] Namely, this invention is a fluorochemical surfactant which consists of an ethylenic unsaturated monomer (A) which has a fluorination alkyl group, and a copolymer which comes to contain the ethylenic unsaturated monomer (B) which has a letter aliphatic hydrocarbon radical of branching. The letter aliphatic hydrocarbon radical of branching of a monomer (B) has the 3rd class carbon or the at least one 4th class carbon preferably. It is the compound which the 3rd class carbon or the two 4th class carbon or more contains more preferably, and the sum total of the carbon number for a tee of the letter aliphatic hydrocarbon radical of branching of a monomer (B) is four or more preferably, and is eight or more more preferably and by which a monomer (B) is preferably expressed with the following general formula, and is [0010].

[Formula 2]



[0011] As a configuration unit of a copolymer, further preferably A polyoxyalkylene group content ethylenic unsaturated monomer (C), The ethylenic unsaturated monomer (D) which has two or more unsaturated bonds is used into the polyoxyalkylene group content ethylenic unsaturated monomer (C) more preferably constituted by oxyethylene and the repeat unit of oxypropylene, and/or 1 molecule. The weight rate of each monomer of the monomer (A) which constitutes a copolymer preferably, (B), (C), and (D) It is 10-40/60 / 80 / 10, and the number average molecular weight of a copolymer offers preferably or more 1,000 the fluorochemical surfactant it is [fluorochemical surfactant] 200,000 or less. [5-60] [10-80] [1-10]

[0012] Moreover, the constituent for coatings, the constituent for coatings, and resist constituent which are characterized by coming to contain the above-mentioned fluorochemical surfactant are offered.

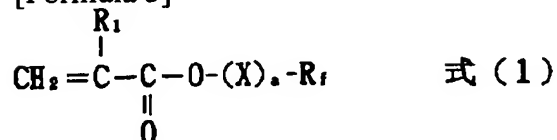
[0013]

[Embodiment of the Invention] As an ethylenic unsaturated monomer (A) which has the fluorination alkyl group of this invention first Although there will be especially no limit if it is the compound which has an ethylene nature partial saturation radical and a fluorination alkyl group in a molecule The availability of a raw material, the compatibility over the compound in [various] a coating constituent, the acrylic ester group from the ease of controlling such compatibility, or a viewpoint of polymerization reactivity, and its relative -- the thing containing a radical is suitable and the fluorination (meta) acrylate specifically expressed with the following formula (1) is mentioned.

[0014] In addition, in this invention, the compound in [various] a coating constituent means all the compounds that result in the various additives in the application made into the other purposes of matrix resin, a solvent, or a solvent. Moreover (meta), acrylate shall name generically methacrylate, acrylate, fluoro acrylate, and chlorination acrylate.

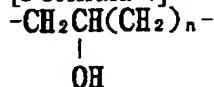
[0015] Namely, [0016]

[Formula 3]



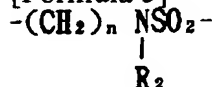
[0017] R_f may be the perfluoroalkyl group or partial fluorination alkyl group of carbon numbers 1-20 among [type, and the shape of a straight chain, the letter of branching, or the thing to which the oxygen atom intervened into the principal chain, for example, -(OCFCF₂)₂CF(CF₃)₂ etc., may be used, and R₁ is H, CH₃, Cl, or F, X is a divalent connection radical, and it is specifically -(CH₂)_n and [0018].

[Formula 4]



[0019]

[Formula 5]



[0020]

[Formula 6]



[0021] (-- however, n is the integer of 1-10 and R₂ is the alkyl group of H or carbon numbers 1-6. [])

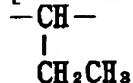
-- 0022]

[Formula 7]



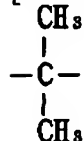
[0023]

[Formula 8]



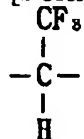
[0024]

[Formula 9]



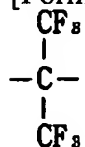
[0025]

[Formula 10]



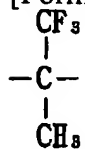
[0026]

[Formula 11]



[0027] Or [0028]

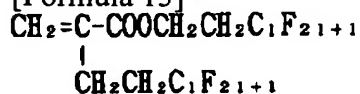
[Formula 12]



[0029] ***** -- a is 0 or 1.] The compound expressed by being alike, and a general formula

[0030]

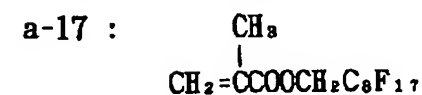
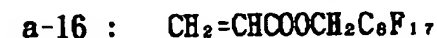
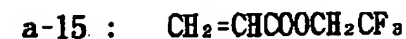
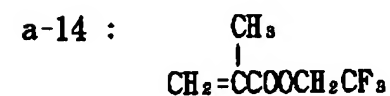
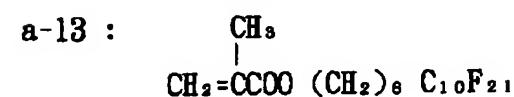
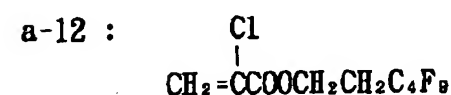
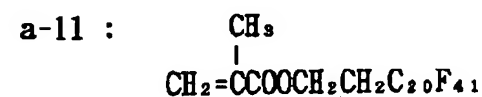
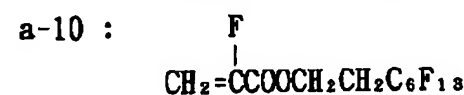
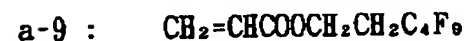
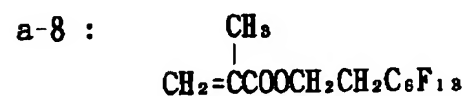
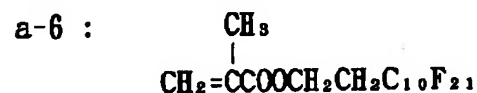
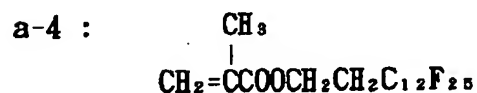
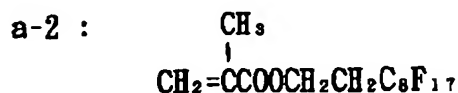
[Formula 13]



[0031] compound [which has two or more perphloroalkyl groups in a ***** molecule -- l is the integer of 1-14 among a formula.] It comes out. The thing like a less or equal is mentioned as an example of fluorination alkyl group content (meta) acrylate.

[0032]

[Formula 14]



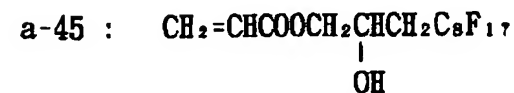
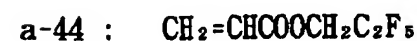
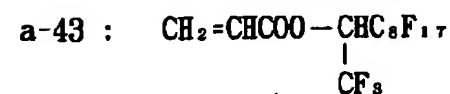
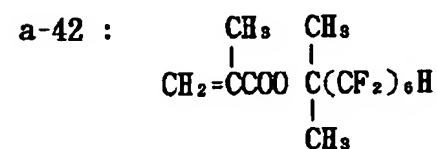
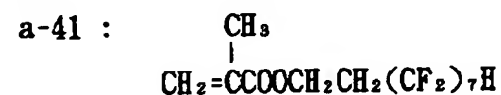
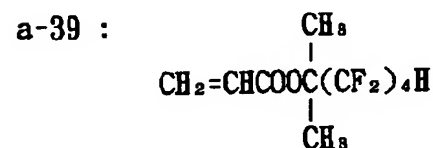
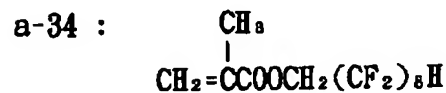
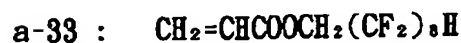
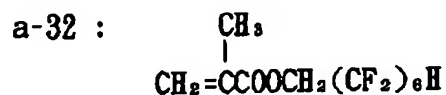
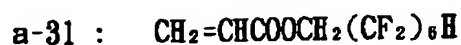
[0033]

[Formula 15]

- a-18 :
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 = \text{CCOOCH}_2\text{C}_{20}\text{F}_{41} \end{array}$$
- a-19 :
$$\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2\text{C}_{20}\text{F}_{41}$$
- a-20 :
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 = \text{CCOOCH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2 \end{array}$$
- a-21 :
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 = \text{CCOOCH}_2\text{CFHCF}_3 \end{array}$$
- a-22 :
$$\begin{array}{c} \text{F} \\ | \\ \text{CH}_2 = \text{CCOOCH}_2\text{C}_2\text{F}_5 \end{array}$$
- a-23 :
$$\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CF}(\text{CF}_3)_2$$
- a-24 :
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 = \text{CCOOCHCF}_2\text{CFHCF}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
- a-25 :
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 = \text{CCOOCHC}_{10}\text{F}_{21} \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$$
- a-26 :
$$\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2(\text{CF}_2)_2\text{H}$$
- a-27 :
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 = \text{CCOOCH}_2(\text{CF}_2)_2\text{H} \end{array}$$
- a-28 :
$$\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2(\text{CF}_2)_4\text{H}$$
- a-29 :
$$\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2\text{CF}_3$$
- a-30 :
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 = \text{CCOO}(\text{CF}_2)_4\text{H} \end{array}$$

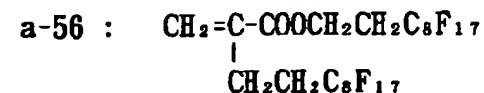
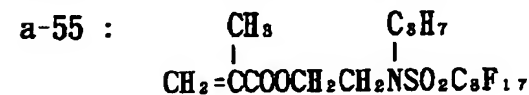
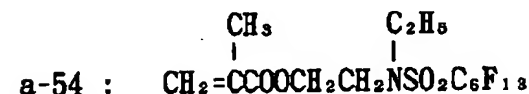
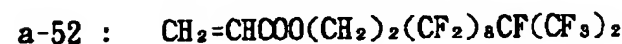
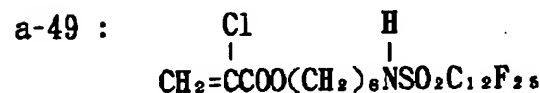
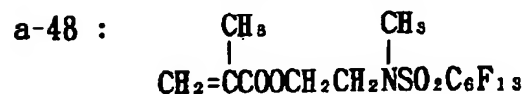
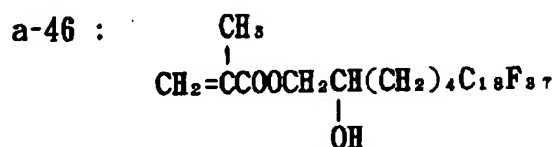
[0034]

[Formula 16]



[0035]

[Formula 17]



[0036] In addition, of course, this invention is not what is limited in any way by the above-mentioned example. Only one kind may be used for the ethylenic unsaturated monomer (A) which has a fluorination alkyl group, and it may use two or more kinds for coincidence.

[0037] In this invention, a fluorination alkyl group content ethylenic unsaturated monomer (A) is a monomer component still more indispensable [when reducing the static surface tension of the compound which added the fluorochemical surfactant concerning this invention and raising the wettability to a base material, i.e., leveling nature,] when reducing a high speed and the dynamic surface tension used as the index of the leveling nature to the coating approach accompanied by high shearing force. If this component is missing, the above-mentioned engine performance will become inferior and the homogeneity of a coat and smooth nature will be lacked as a result.

[0038] The above-mentioned static surface tension means the surface tension measured with the WIRUHERUMI plate process using the platinum plate. Moreover, by moving two mobile obstructions to right and left, the above-mentioned dynamic surface tension changes surface area, and means the surface tension by the surface area changing method using a WIRUHERUMI plate process and the same approach using a platinum plate. It is possible by changing surface area a fixed period in measurement of this dynamic surface tension to analyze the engine performance of various surfactants by comparing the surface loss energy which drew the hysteresis curve of surface tension-

area and was obtained from this.

[0039] Although a certain extent also required that this invention person etc. should have reduced the static surface tension of this constituent in the various coating approaches and the coating approach especially accompanied by high speeds, such as spin coating and spray coating, and high shearing force, the direction of reducing dynamic surface tension rather than it found out that it was an important factor. That is, although it had the extremely excellent static-surface-tension fall ability, it was found out using the surfactant with low dynamic-surface-tension fall ability that rather than has [which uses the surfactant which was excellent in dynamic-surface-tension fall ability even if static-surface-tension fall ability was low] the advanced leveling nature which can respond also to the various coating approaches.

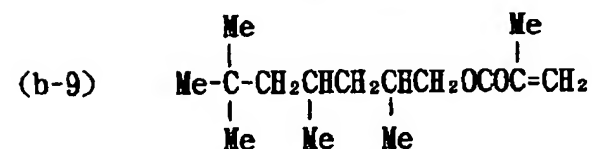
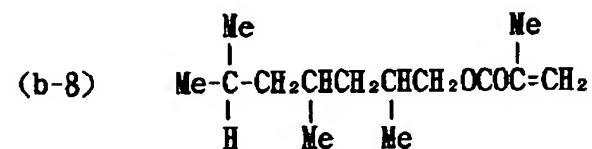
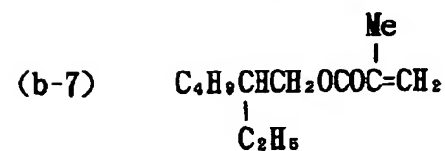
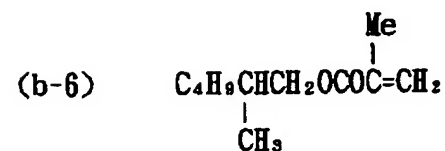
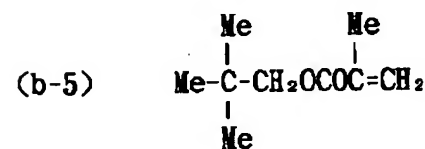
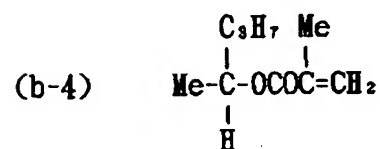
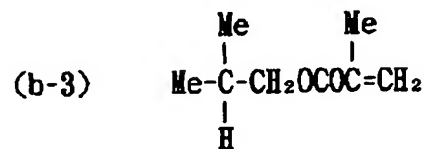
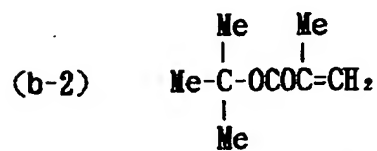
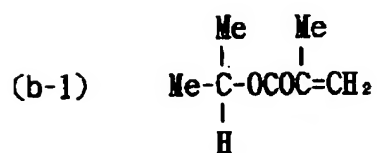
[0040] In order [in order to reduce the static surface tension and dynamic surface tension of a coating constituent concerning this invention as a result] to make advanced leveling nature discover, it is desirable that the carbon number of the perphloroalkyl group in a fluorination alkyl group content ethylenic unsaturated monomer (A) or a partial fluorination alkyl group is three or more, and six or more are more desirable.

[0041] next -- as the ethylene nature partial saturation radical from the ease of controlling the availability of a raw material, the compatibility over the compound in [various] a coating constituent, and such compatibility, although especially the ethylenic unsaturated monomer (B) that has the letter aliphatic hydrocarbon radical of branching which is another indispensable constituent concerning this invention is not restricted, or a viewpoint of polymerization reactivity -- an acrylic ester group and its relative -- the thing containing a radical is desirable.

[0042] The compound like a less or equal is mentioned as an example of an ethylenic unsaturated monomer (B) of having such a letter aliphatic hydrocarbon radical of branching.

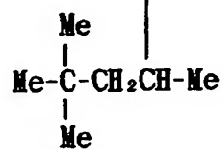
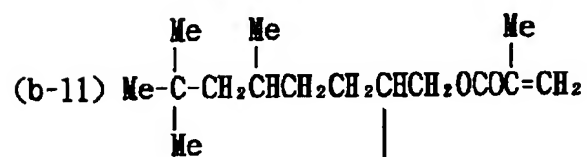
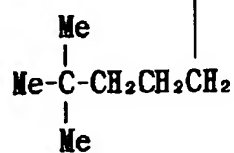
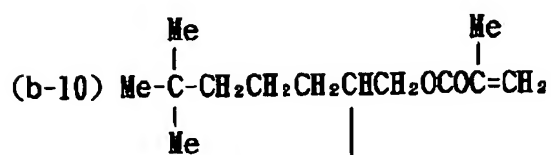
[0043]

[Formula 18]



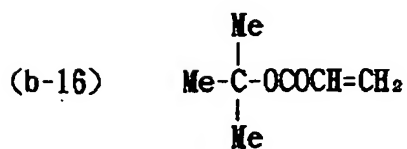
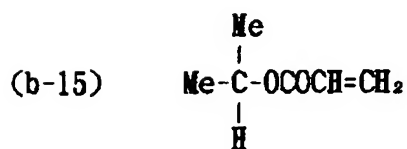
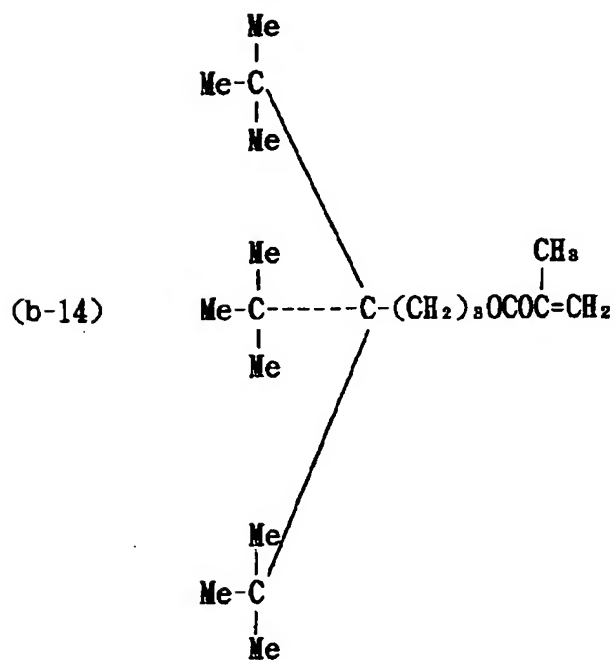
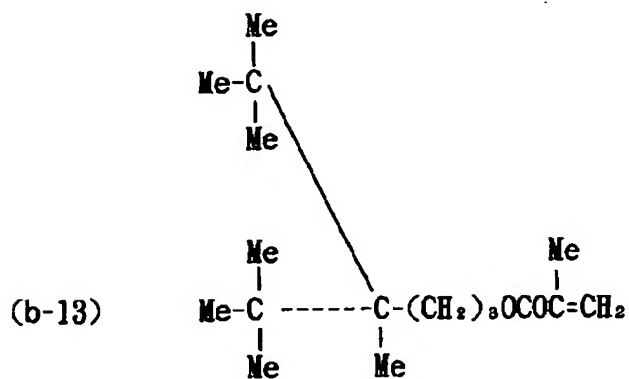
[0044]

[Formula 19]

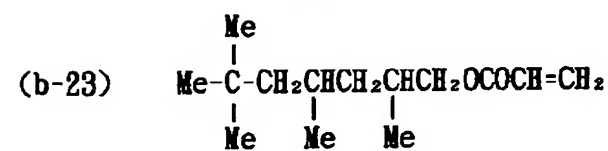
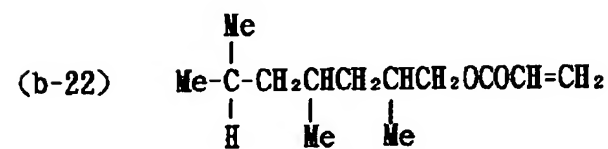
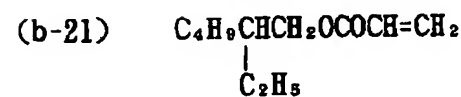
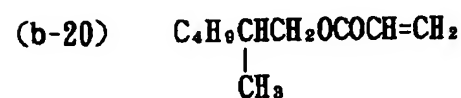
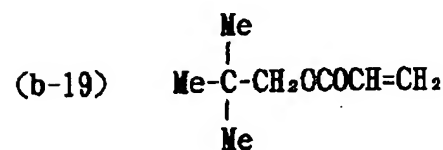
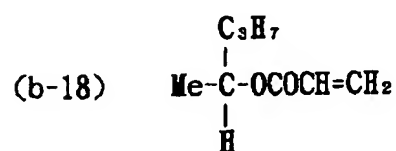
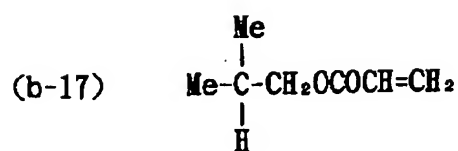


[0045]

[Formula 20]

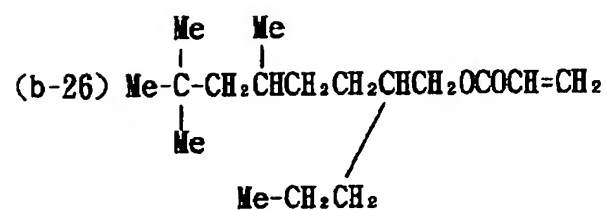
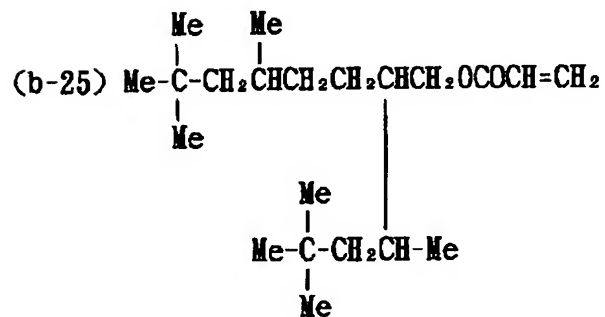
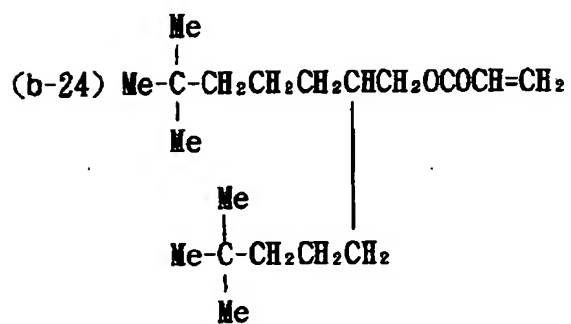


[0046]
[Formula 21]



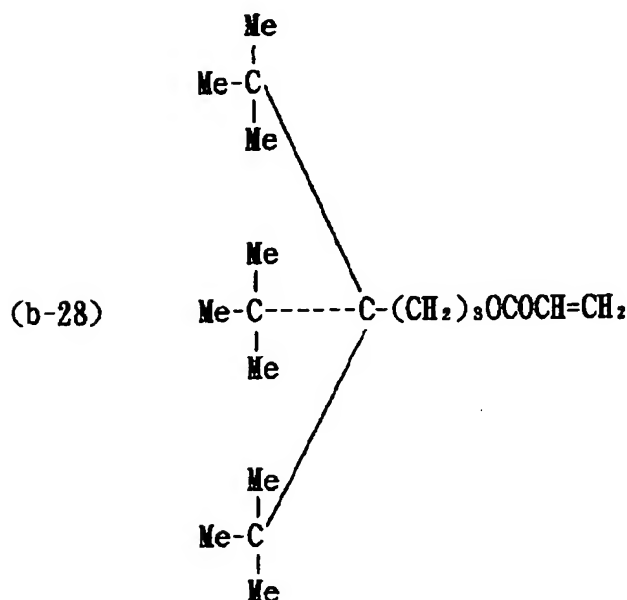
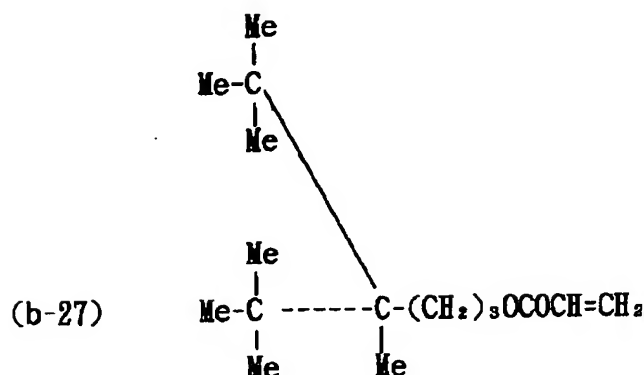
[0047]

[Formula 22]



[0048]

[Formula 23]



[0049] However, Me expresses a methyl group. In addition, of course, this invention is not what is limited in any way by the above-mentioned example.

[0050] Only one kind may be used for the ethylenic unsaturated monomer (B) which has a letter aliphatic hydrocarbon radical of branching, and it may use two or more kinds for coincidence. Moreover, as for an aliphatic hydrocarbon radical, alicycle group hydrocarbon groups, such as cyclohexyl (meta) acrylate, are also contained.

[0051] In this invention, the ethylenic unsaturated monomer (B) which has a letter aliphatic hydrocarbon radical of branching is an important component for raising the workability at the time of coating and responding also to a high speed and the coating approach by which high shearing force is accompanied by controlling the foamability of the compound concerning this invention. Furthermore, like the ethylenic unsaturated monomer (A) which has a fluorination alkyl group with this, static and the leveling nature [as opposed to a base material by reducing dynamic surface tension] of the compound concerning this invention are raised, and it contributes to formation of homogeneity and a smooth coat. Moreover, it is desirable that the letter aliphatic hydrocarbon radical of branching contains the 3rd [at least] class carbon or the one 4th class carbon from a viewpoint of formation of the homogeneity by control of foamability and improvement in leveling nature and a smooth coat, and it is more desirable to contain ones of these two or more carbon. Furthermore, it is desirable that the sum total of the carbon number for a tee is four or more, and eight or more are more desirable. Unless a carbon number fulfills 4, desired leveling nature and antifoam are not obtained. By using four or more monomers, a carbon number discovers the outstanding leveling nature, antifoam, and post-processing fitness.

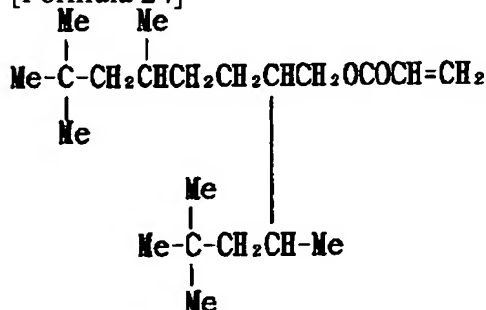
[0052] As compared with the coat which consists of this constituent that does not contain it, water

repellence of the coat front face [after coating the constituent which added the compound which is generally a straight chain and, on the other hand, contains a long-chain alkyl group] improves. Therefore, when after treatment, such as recoatability or development, was performed, the remarkable decline in after-treatment effectiveness by the wettability of after-treatment liquid falling was caused.

[0053] Even if this invention person etc. was long-chain, by using the compound which has the structure in which the end branched, he found out that the above-mentioned problem was solvable. That is, when the n-stearyl acrylate which specifically has the straight chain of a carbon number 18 as a monomer is used, dynamic surface tension becomes large, the water repellence of an after [coating] coat becomes high it not only has a great bad influence on the leveling nature of a paint film, but, trouble is caused to recoatability and a tail end process, and it cannot be used for the application accompanied by such a process. However, if the isostearyl acrylate to which the side chain has branched is used even if a carbon number is 18 similarly, it is possible to obtain leveling nature in the antifoam list which was excellent, without checking recoatability and post-processing nature. Furthermore, according to this invention person's etc. knowledge, in order to reconcile low cellularity and leveling nature, recoatability, or post processing, it is more desirable to use the compound expressed with the following general formula also in isostearyl (meta) acrylate.

[0054]

[Formula 24]



[0055] The effectiveness produced by using the ethylenic unsaturated monomer (A) which has the fluorination alkyl group which is the indispensable configuration unit of the copolymer concerning this invention described above, and the ethylenic unsaturated monomer (B) which has a letter aliphatic hydrocarbon radical of branching is not what distinguishes, respectively and can be expressed. The ethylenic unsaturated monomer (A) which has a fluorination alkyl group, and the ethylenic unsaturated monomer (B) which has a letter aliphatic hydrocarbon system frame of branching are made to copolymerize. By including a fluorination alkyl group and the letter aliphatic hydrocarbon radical of branching in coincidence in a monad, it can have the advanced leveling nature by reducing the difficult antifoam, static surface tension, and dynamic surface tension, recoatability, or post-processing nature by the conventional approach.

[0056] Therefore, even if one of the ethylenic unsaturated monomers (B) which has the ethylenic unsaturated monomer (A) or the letter hydrocarbon group of branching which has a fluorination alkyl group in the copolymer of this invention is missing, or it only mixes and uses the copolymer which makes a monomer (A) an indispensable constituent, and the copolymer which makes a monomer (B) an indispensable constituent, it cannot be incompatible in the antifoam and advanced leveling nature said to this invention, and recoatability or post-processing nature.

[0057] It is possible to also make the copolymer concerning this invention contain a polyoxyalkylene group content ethylenic unsaturated monomer (C) as a configuration unit further from the purpose which raises post-processing nature, such as compatibility over the compound in [various] a coating constituent, the recoatability of an after [coating] coat, or development.

[0058] If it is the compound which contains an ethylene nature partial saturation radical and a polyoxyalkylene group in a molecule as a polyoxyalkylene group content ethylenic unsaturated monomer (C), there will be especially no limit. the acrylic ester group from the ease of controlling the availability of a raw material, the compatibility over the compound in [various] a coating constituent, and such compatibility as an ethylene nature partial saturation radical, or a viewpoint of

polymerization reactivity, and its relative -- the thing containing a radical is suitable.

[0059] As a concrete compound of a polyoxyalkylene group content ethylenic unsaturated monomer (C) The polyethylene glycol of degrees of polymerization 1-100, a polypropylene glycol, And monochrome (meta) acrylic ester of polyalkylene glycols, such as a copolymer of ethylene oxide and propylene oxide, (this expression shall name generically both acrylic-acid alkyl ester and alkyl methacrylate ester henceforth) Or the polymerization degree 1-100 with which the end was capped by the alkyl group of carbon numbers 1-6, The monochrome (meta) acrylic ester of polyalkylene glycols, such as a copolymer of a polyethylene glycol, a polypropylene glycol and ethylene oxide, and propylene oxide, is mentioned. moreover, as a commercial item of a polyoxyalkylene group content ethylenic unsaturated monomer the Shin-Nakamura Chemical [Co., Ltd.] Co., Ltd. make -- NK ester M-20G, M-40G, and M-90G -- M-230G, AM-90G, AMP-10G, AMP-20G, AMP-60G, the Nippon Oil & Fats [Co., Ltd.] Co., Ltd. make -- BUREMMA PE-90 and PE- 200, PE-350, PME-100, PME-200, PME-400, and PME- 4000, PP-1000, PP-500, PP-800, and 70PEP-350B -- 55PET-800 and 50POEP-800B, NKH-5050, AP-400, and AE-350 grade are mentioned.

[0060] In addition, of course, this invention is not what is limited in any way by the above-mentioned example. Only one kind may be used for a polyoxyalkylene group content ethylenic unsaturated monomer (C), and it may use two or more kinds for coincidence.

[0061] Although such a polyoxyalkylene group content monomer (C) is effective at the point which raises post-processing nature, such as compatibility over the compound in [various] a coating constituent, the recoatability of an after [coating] coat, or development, it is an adverse element in the copolymerization constituent concerning this invention from a viewpoint of surface tension fall ability. According to this invention person's etc. knowledge, when the balance of compatibility with the compound in a constituent, recoatability or post-processing nature, and surface-tension fall ability is taken into consideration, it is more desirable that it is the compound constituted by oxyethylene and the repeat unit of oxypropylene as an oxy-alkylene group.

[0062] Although the number of repeats of an oxy-alkylene group changes with the coating approaches, post-processing nature, etc. which are made into the system to which the surfactant of this invention is applied, i.e., the class of other compounds, and the purpose, 1-100 are desirable, 2-50 are more desirable, and 5-especially 30 are desirable. On the other hand, in order to make foamability of this surface active agent low as much as possible, the monomer which has oxyethylene and the structure where the end of oxy-pro PUREN was capped by the alkyl group of carbon numbers 1-6 is desirable, and especially the monomer blocked by the methyl group also in it is desirable.

[0063] Moreover, it is desirable to make the copolymer concerning this invention contain the ethylenic unsaturated monomer (D) which has two or more unsaturated bonds in 1 molecule from a viewpoint which mainly raises antifoam. As mentioned above, by making the ethylenic unsaturated monomer (B) and fluorination alkyl group content monomer (A) which have a letter aliphatic hydrocarbon radical of branching copolymerize about antifoam shows higher efficacy, but when the coating approach accompanied by a high speed and high shearing force is inadequate, or when the amount of installation of the ethylenic unsaturated monomer (B) which has a letter aliphatic hydrocarbon frame of branching in a copolymer increases, the water repellence on the front face of a coat may improve, and it may have a bad influence on recoatability or post-processing nature. In such a case, it is effective to introduce into a copolymer the ethylenic unsaturated monomer (D) which has two or more unsaturated bonds in 1 molecule.

[0064] There is especially no limit as an ethylenic unsaturated monomer (D) which has two or more unsaturated bonds in 1 molecule. the acrylic ester group from the ease of controlling the availability of a raw material, the compatibility over the compound in [various] a coating constituent, and such compatibility as an ethylene nature partial saturation radical, or a viewpoint of polymerization reactivity, and its relative -- the thing containing a radical is suitable.

[0065] As a concrete compound of the ethylenic unsaturated monomer (D) which has two or more unsaturated bonds in 1 molecule The polyethylene glycol of degrees of polymerization 1-100, a polypropylene glycol, And the II (meta) acrylic ester of polyalkylene glycols, such as a copolymer of ethylene oxide and propylene oxide, Or the polymerization degree 1-100 with which the end was capped by the alkyl group of carbon numbers 1-6, The II (meta) acrylic ester of polyalkylene

glycols, such as a copolymer of a polyethylene glycol, a polypropylene glycol and ethylene oxide, and propylene oxide, 1,6-hexanediol diacrylate, neopentyl glycol diacrylate, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate and its EO denaturation object, Tetra-methylol pro pantry (meta) acrylate and its EO denaturation object, tetramethylolmethane tetraacrylate, PENTAERISUTORUTORI acrylate, pentaerythritol tetra acrylate, and pentaerythritol tetra acrylate are mentioned. moreover -- as a commercial item -- the Shin-Nakamura Chemical [Co., Ltd.] Co., Ltd. make -- NK ester 1G -- 2G, 3G, 4G, 9G, 14G, 23G, BG, HD and NPG, A-200, A-400, A-600, A-HD, A-NPG, APG-200, APG-400, APG-700, A-BPE-4,701A, the Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make -- BUREMMA PDE-50, PDE-100, and PDE- 150, PDE-200, PDE-400, PDE-600, ADE-200, and ADE-400 grade are mentioned.

[0066] In addition, of course, this invention is not what is limited in any way by the above-mentioned example. From the point of compatibility and a polymerization reaction controllability over the compound in [various] a coating constituent, among the above-mentioned ethylenic unsaturated monomers (D) The polyethylene glycol of degrees of polymerization 1-100, a polypropylene glycol, And the JI (meta) acrylic ester of polyalkylene glycols, such as a copolymer of ethylene oxide and propylene oxide, Or the polymerization degree 1-100 with which the end was capped by the alkyl group of carbon numbers 1-6, Especially the JI (meta) acrylic ester of polyalkylene glycols, such as a copolymer of a polyethylene glycol, a polypropylene glycol and ethylene oxide, and propylene oxide, is desirable.

[0067] Only one kind may be used for these ethylenic unsaturated monomers (D), and they may use two or more kinds for coincidence. Although the rate of the monomer (A) which constitutes the copolymer concerning this invention described above, a monomer (B), a monomer (C), and a monomer (D) changes with the compound in the constituent with which this copolymer is blended, the level of the physical properties made into the purpose, coating approaches, etc. When satisfying all post-processing nature, such as the high speed and the advanced leveling nature applicable also to the coating approach accompanied by high shearing force which are physical properties made into the purpose mentioned above, antifoam, recoatability, and development It is desirable that it is in the range of (A)/(B) / (C) / (D) = 5-50/80 / 95 / 0-30 at a weight rate. [3-80] [3-95] As more desirable range, it is (A)/(B) / (C) / (D) = 10-40/60 / 80 / 10, and is (A)/(B) / (C) / (D) = 15-25/40 / 60 / 8 as especially desirable range. [10-40] [20-60] [3-8] [5-60] [10-80] [1-10]

[0068] If the rate of the copolymer concerning this invention is in above-mentioned within the limits, the target physical properties can be attained, but if it deviates from this range, the practicality as a surfactant which it becomes impossible to have satisfied all post-processing nature, such as advanced leveling nature, antifoam, recoatability, and development, and agreed for the purpose will be lost.

[0069] Moreover, it is possible to introduce the other ethylenic unsaturated monomer (E) besides a monomer (A), a monomer (B), a monomer (C), and a monomer (D) into the copolymer concerning this invention as a copolymerization component.

[0070] An ethylenic unsaturated monomer (E) takes into consideration the compatibility over the compound in [various] a coating constituent, polymerization reactivity, and cost, or is suitably introduced according to the purposes, such as improvement in the further antifoam and advanced leveling nature. As such an ethylenic unsaturated monomer (E), there is especially no limit, and if it is the compound of well-known official business, either can use it. Specifically Styrene, nuclear substitution styrene, acrylonitrile, a vinyl chloride, A vinylidene chloride, vinylpyridine, N-vinyl pyrrolidone, a vinyl sulfonic acid, Fatty-acid vinyl, such as vinyl acetate, and alpha, beta-ethylene nature unsaturated carboxylic acid, namely, as a derivative of carboxylic-acid [of monovalence such as an acrylic acid, a methacrylic acid, a maleic acid, boletic acid, and an itaconic acid, thru/or bivalence] and alpha, and beta-ethylene nature unsaturated carboxylic acid The carbon number of an alkyl group is acrylic-acid (meta) alkyl ester (this expression shall name generically both acrylic-acid alkyl ester and alkyl methacrylate ester henceforth) of 1-18. Namely, (meta), the methyl of an acrylic acid, ethyl, propyl, butyl, The hydroxyalkyl ester of the carbon numbers 1-18 of an acrylic acid (meta), such as octyl, DESHIRU, dodecyl, and stearyl ester, i.e., 2-hydroxyethyl ester, hydroxy propyl ester, hydroxy butyl ester, etc. are mentioned.

[0071] Moreover (meta), the amino alkyl ester of the carbon numbers 1-18 of an acrylic acid, Namely, dimethylaminoethyl ester, diethylaminoethyl ester, The carbon number of an acrylic acid

(meta) diethylamino propyl ester etc. The ether oxygen content alkyl ester of 3-18, For example, methoxy ethyl ester, ethoxyethyl ester, methoxy propyl ester, Further methyl cull BIRUESUTERU, ethyl cull BIRUESUTERU, butyl cull BIRUESUTERU, etc. as a bridged bond content monomer For example, dicyclopentanil oxyl ethyl (meta) acrylate, isobornyl oxyl ethyl (meta) acrylate, Isobornyl (meta) acrylate, adamantyl (meta) acrylate, Dimethyl adamantyl (meta) acrylate, dicyclopentanil (metha)acrylate, An alkyl carbon number JISHIKURO pentenyl (meta) acrylate etc. The alkyl vinyl ether of 1-18, For example, the methyl vinyl ether, propyl vinyl ether, dodecyl vinyl ether, etc., (Meta) the styrene macro monomer 4500 by Sartomer, such as the glycidyl ester of an acrylic acid, i.e., glycidyl methacrylate, and glycidyl acrylate, and the Toagosei make -- the various macro monomers of AA-6 and AN-6 grade are mentioned.

[0072] Furthermore, gamma-methacryloxypropyl methoxysilane, gamma-methacryloxypropylmethylmethoxysilane, Gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane, gamma-acryloxypropyl methyl trimethoxysilane, In silane KAPPUNGU radical content monomers, such as gamma-acryloxypropylmethylmethoxysilane and a vinyl TORIMECHIKI gardenia fruit run, and a molecule, as a polar group and a monomer which especially contains an anionic radical and a hydroxyl group An acrylic acid, methacrylic acid, 2-(meta) acryloyloxyethyl succinic acid, 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid, partial sulfonation styrene, Monochrome (acryloyloxyethyl) acid phosphate, monochrome (methacryloyloxyethyl) acid phosphate, 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, Furthermore, 1, 2, 2 and 6 which are bulky (meta) acrylic ester which has a hindered amino group, 6-pentamethyl piperidinyl (meta) acrylate, 2, 2 and 6, 6-tetramethyl piperidinyl (meta) acrylate, etc. are mentioned.

[0073] In addition, of course, this invention is not what is limited in any way by the above-mentioned example. Only one kind may be used for ethylenic unsaturated monomers (E) other than the monomer (A) concerning this invention, (B), (C), and (D), and they may use two or more kinds for coincidence.

[0074] Although the copolymerization rate of a monomer (A), a monomer (B), a monomer (C), a monomer (D), and the other ethylenic unsaturated monomer (E) changes with the compound in the constituent with which this copolymer is blended, the level of the physical properties made into the purpose, coating approaches, etc. It is desirable that it is within the limits of $[(A)+(B)+(C)+(D)]/(E) = 20 / 80 - 100/0$ at a weight rate. As more desirable range, it is $[(A)+(B)+(C)+(D)]/(E) = 70 / 30 - 95/5$ as $[(A)+(B)+(C)+(D)]/(E) = 50 / 50 - 97/3$, and especially desirable range.

[0075] If the rate of a monomer (A), (B), (C), (D), and the other ethylenic unsaturated monomer (E) deviates from above-mentioned within the limits, it will become impossible to satisfy any they are among the physical properties of the advanced leveling nature made into the purpose, antifoam, recoatability, or post-processing nature, and practicality will be lost.

[0076] Although there is no limit in the manufacture approach of the copolymer concerning this invention in any way and it can manufacture based on polymerization mechanisms, such as a well-known approach, i.e., a radical polymerization method, a cationic polymerization method, and an anionic polymerization method, by the solution polymerization method, the bulk-polymerization method, an emulsion polymerization method, etc., especially a radical polymerization method is simple and industrially desirable.

[0077] in this case -- as a polymerization initiator -- this industry -- a well-known thing -- it can be used -- for example, azo compounds, such as peroxides, such as a benzoyl peroxide and peroxidation diacyl, azobisisobutyronitril, and a phenylazo triphenylmethane color, and Mn(acac)₃ etc. -- metal chelate compound, the transition metal catalyst which causes a living radical polymerization are mentioned.

[0078] furthermore, the need -- responding -- chain transfer agents, such as lauryl mercaptan, 2-mercaptoethanol, ethyl thioglycolic acid, and octyl thioglycolic acid, -- additives, such as a chain transfer agent, can be further used for coupling radical content thiol compounds, such as gamma-mercapto propyltrimethoxysilane.

[0079] Moreover, the random or block copolymer of a fluorine system applied to this invention also by the polymerization which makes an energy source photopolymerization or the radiation under existence of a photosensitizer and a photoinitiator, and heat can be obtained.

[0080] Although a polymerization can carry either under existence of a solvent or nonexistence out,

its direction in under [the point of workability to] solvent existence is desirable. As a solvent, ethanol, isopropyl alcohol, n-butanol, Alcohols, such as an iso-butanol and a tert-butanol, an acetone, Ketones, such as a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, and methyl amyl ketone Ester, such as methyl acetate, ethyl acetate, butyl acetate, methyl lactate, ethyl lactate, and butyl lactate 2-hydroxypropanoic acid methyl, 2-hydroxypropanoic acid ethyl, 2-hydroxypropanoic acid propyl, 2-hydroxypropanoic acid butyl, 2-methoxy methyl propionate, 2-methoxy ethyl propionate, 2-methoxy propionic-acid propyl, Monocarboxylic acid ester, such as 2-methoxy butyl propionate, dimethylformamide, Polar solvents, such as dimethyl sulfoxide and N-methyl pyrrolidone, methyl cellosolve, Ether, such as cellosolve, butyl cellosolve, butyl carbitol, and ethylcellosolve acetate, Propylene glycol, propylene glycol monomethyl ether, Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, propylene glycol mono-ethyl ether acetate, Propylene glycols and the ester of those, such as propylene glycol mono-butyl ether acetate, Halogen system solvents, such as 1,1,1-trichloroethane and chloroform, Fluorination inert liquids, such as aromatic series, such as ether, such as a tetrahydrofuran and dioxane, benzene, toluene, and a xylene, and also a perphloro octane, and perphloro tree n butylamine, are mentioned, and these all can be used.

[0081] In addition, of course, this invention is not what is limited in any way by the above-mentioned example. $M_n=1,000-200,000$ are desirable at the number average molecular weight of polystyrene conversion, as molecular weight of the copolymer concerning this invention, in order to keep compatibility with the compound in a constituent good and to demonstrate post-processing nature, such as advanced leveling nature, antifoam, recoatability, and development, 1,000-100,000 are more desirable, and also 2,500-especially 50,000 are desirable. If it is difficult to satisfy all post-processing nature, such as advanced leveling nature, antifoam, recoatability, and development, and molecular weight exceeds 200,000 conversely although the compatibility with other compounds in a constituent is good when the molecular weight of a copolymer is less than 1,000, compatibility with the compound in a constituent will be lacked.

[0082] Only one kind may be used for the fluorochemical surfactant concerning this invention, and it may use two or more kinds for coincidence. Moreover, it is also possible to use together surfactants, such as a hydrocarbon system of well-known official business, a fluorine system, and a silicone system, for the purpose with the compound in a constituent, such as improvement in compatibility.

[0083] Since the water repellence on the front face of a coat after coating is also controlled while controlling foam formation and making advanced leveling nature discover also in the coating approach accompanied by a high speed and high shearing force, if the fluorochemical surfactant concerning this invention is used, it is possible to offer the coating constituent which also makes possible post-processing nature, such as recoatability or development. Although there is especially no limit as such a coating constituent, for example, the various constituents for coatings and the constituent for photoresists are mentioned as a useful coating constituent.

[0084] Although it is about the constituent for coatings first, in order to raise the leveling nature at the time of coating to the constituent for coatings conventionally, various leveling agents are used, and the high fluorochemical surfactant of the leveling effectiveness with surface-tension fall ability low especially is used as a leveling agent. However, since water-repellent ** oil repellency on the front face of a coat after coating would improve if a fluorochemical surfactant is used, the application which recoating becomes difficult and can use was restricted. It is effective to blend the fluorochemical surfactant concerning this invention which has advanced leveling nature, and antifoam and recoatability from such a viewpoint into the constituent for coatings.

[0085] Although the rate which adds the fluorochemical surfactant concerning this invention in the constituent for coatings changes with the system applied, the physical properties made into the purpose, the coating approach, costs, etc., it is desirable to the constituent for coatings, and is 0.01 - 7% still more preferably 0.001 to 10% more preferably. [0.0001 - 20% of]

[0086] As a coating applied, there is especially no limit, coatings using synthetic resin, such as the coating using natural resin, for example, a petroleum resin coating, a shellac coating, a rosin system coating, a cellulose system coating, rubber-base paint, Japanese lacquer, a cashew nut resin coating, and an oily PIHIKURU coating, for example, phenolic coating, alkyd plastic paint, unsaturated polyester coating, an amino resin coating, epoxy resin coating, vinyl resin coating, acrylic resin coating, polyurethane resin enamels and varnishes, a silicone coating, a fluoro-resin coating, etc.

mention, and **** is not limited to especially these.

[0087] These coatings can be applied with any gestalten, such as a drainage system, a solvent system, a nonaqueous dispersed system, and a fine-particles system, and there is especially no limit also in a solvent or a dispersion medium. As an example of a solvent and a dispersion medium, ethanol, isopropyl alcohol, Alcohols, such as n-butanol, an iso-butanol, and a tert-butanol, Ketones, such as an acetone, a methyl ethyl ketone, and methyl isobutyl ketone Ester, such as methyl acetate, ethyl acetate, and butyl acetate, dimethylformamide, Polar solvents, such as dimethyl sulfoxide, methyl cellosolve, cellosolve, Ether, such as butyl cellosolve and butyl carbitol, 1,1,1-trichloroethane, Fluorination inert liquids, such as aromatic series, such as ether, such as halogen system solvents, such as chloroform, a tetrahydrofuran, and dioxane, benzene, toluene, and a xylene, and also a perphloro octane, and perphloro tree n butylamine, are mentioned.

[0088] In addition, of course, this invention is not what is limited in any way by the above-mentioned example. The need is accepted into these coatings. Moreover, coloring agents, such as a pigment, a color, and carbon, A silica, titanium oxide, a zinc oxide, an aluminum oxide, a zirconium dioxide, Inorganic powder, such as a calcium oxide and a calcium carbonate, a higher fatty acid, Pori (vinylidene fluoride), It is possible organic impalpable powder, such as Pori (tetra-FURORO ethylene) and polyethylene, and to add suitably various bulking agents, such as a light-fast improver, a weatherproof improver, a heat-resistant improver, an antioxidant, a thickener, and a sedimentation inhibitor, further.

[0089] Furthermore, also about the coating approach, if it is the coating approach of well-known official business, either can be used, for example, the approach of a roll coater, electrostatic coating, a bar coating machine, a gravure coating machine, a knife coating machine, dipping spreading, a spray coating cloth, etc. is mentioned.

[0090] In addition, of course, this invention is not what is limited in any way by the above-mentioned example. Next, although it is about the constituent for photoresists, it is common to usually apply to a silicon wafer in semiconductor device photolithography, by SUPINKO-TINGU accompanied by the constituent for photoresists in high shearing force, so that thickness may be set to about 1-2 micrometers. Under the present circumstances, if spreading thickness sways or the spreading nonuniformity generally called striae-SHON occurs, the linearity and repeatability of a pattern will fall and the problem that the resist pattern which has the target precision is not obtained will arise. It has been an important technical problem to suppress the deflection of current [to which detailed-ization of a resist pattern progresses with high integration of a semiconductor device], and spreading thickness, and generating of striae-SHON. moreover, 6 inches to 8 inches of viewpoints, such as a productivity drive of recent years and a semiconductor device, to a silicon wafer -- ** -- although diameter[of macrostomia]-izing to say or diameter-ization of macrostomia beyond it is progressing, the deflection of said spreading thickness and control of generating of striae-SHON have been a very big technical problem with this diameter[of macrostomia]-izing. Furthermore, in order to be accompanied by the development process after applying the constituent for photoresists, the wettability of the developer in that case is also an important factor.

[0091] As for the fluorochemical surfactant concerning this invention, from a viewpoint of a post-processing disposition top, such as advanced leveling nature, antifoam, and development, in view of such a trouble, using for the various constituents for photoresists is useful.

[0092] The photoresist constituent concerning this invention consists of the above-mentioned fluorochemical surfactant and the photoresist agent of well-known official business. As a photoresist agent in which combination with the fluorochemical surfactant concerning this invention is possible, if it is the thing of well-known official business, it is possible to use it that there is no limit in any way.

[0093] Usually, a photoresist agent consists of an additive besides (4) (1) alkali fusibility resin, (2) radiation sensitivity matter (photosensitive matter), (3) solvents, and if needed.

[0094] As (1) alkali fusibility resin used for this invention It is possible to use it to the alkaline solution which constitutes the developer used at the time of patternizing of a resist, that there is no limit in any way, if it is meltable resin. For example, a phenol, cresol, a xylenol, resorcinol, FUROROGURISHINO-RU, At least one sort and formaldehyde which are chosen from aromatic series hydroxy compounds and such alkylation, or halogenation aromatic compounds, such as

hydroquinone, The novolak resin obtained by condensing aldehyde compounds, such as an acetaldehyde and a benzaldehyde, o-vinyl phenol, m-vinyl phenol, p-vinyl phenol, The polymer or copolymer of vinyl phenolic compounds, such as alpha-methylvinyl phenol, and these halogenation compounds, An acrylic-acid system, a methacrylic acid system polymer, or copolymers, such as an acrylic acid, a methacrylic acid, and hydroxyethyl (meta) acrylate, Polyvinyl alcohol and the modified resin which introduced radioactive line sensitivity radicals, such as a quinone diazide radical, a naphthoquinone azide radical, an aromatic series azide radical, and an aromatic series cinnamoyl radical, through some hydroxyl groups of said various resin further can be mentioned, and it is also possible to use these resin together.

[0095] As alkali fusibility resin, in addition, JP,58-105143,A, JP,58-203434,A, JP,59-231534,A, JP,60-24545,A, JP,60-121445,A, JP,61-226745,A, JP,61-260239,A, JP,62-36657,A, JP,62-123444,A, JP,62-178562,A, JP,62-284354,A, JP,63-24244,A, JP,63-113451,A, JP,63-220139,A, JP,63-98652,A, JP,2-125260,A, JP,3-144648,A, JP,2-247653,A, JP,4-291258,A, JP,4-340549,A, JP,4-367864,A, JP,5-113666,A, JP,6-186735,A, the USP No. 3,666,473 specification, The USP No. 4,115,128 specification, the USP No. 4,173,470 specification, the USP No. 4,526,856 specification etc. -- furthermore, the thing of the well-known official business indicated by a compendium and the Teruhiko Yonezawa "PS plate introduction" printing society publication section (1993) can be mentioned, and it is possible to use these.

[0096] Furthermore, it is possible to use the urethane resin which contains acidic groups, such as a carboxylic acid and a sulfonic acid, in a molecule as alkali fusibility resin, and it is also possible to use these urethane resin together with the above-mentioned alkali meltable mold resin. Moreover, as alkali fusibility resin, the thing of two or more sorts of different classes may be mixed and used.

[0097] In addition, of course, this invention is not what is limited in any way by the above-mentioned example. It is possible to use it that there is no limit in any way, if it is the thing of well-known common use as (2) radioactivity sensitivity matter (photosensitive matter) concerning this invention, and by mixing with said alkali fusibility resin and irradiating ultraviolet rays, far ultraviolet rays, excimer laser light, an X-ray, an electron ray, an ionic line, a molecular beam, a gamma ray, etc., if it is the matter to which the solubility over the developer of alkali fusibility resin is changed, it is possible to use it that there is no limit in any way.

[0098] As desirable radiation sensitivity matter, the mixture of a quinone diazide system compound, a diazo compound, a diazido system compound, an onium salt compound, a halogenation organic compound, and a halogenation organic compound / organometallic compound, an organic-acid ester compound, an organic-acid amide compound, an organic-acid imide compound, the Pori (olefin sulfone) compound indicated by JP,59-152,A are mentioned.

[0099] As an example of a quinone diazide system compound, for example 1, a 2-benzoquinone azide-4-sulfonate, 1, a 2-naphthoquinonediazide-4-sulfonate, 1, a 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate, 2, a 1-naphthoquinonediazide-4-sulfonate, 2, a 1-naphthoquinonediazide-5-sulfonate, In addition, 1, 2-benzoquinone azide-4-sulfonic-acid chloride, 1, 2-naphthoquinonediazide-4-sulfonic-acid chloride, The sulfonic-acid chloride of quinone diazide derivatives, such as 1, 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonic-acid chloride, 2, 1-naphthoquinonediazide-4-sulfonic-acid chloride, 2, and 1-naphthoquinonediazide-5-sulfonic-acid chloride, etc. is mentioned.

[0100] As a diazo compound, the diazo resin mineral salt which is the reactant living thing of the salt of a condensate with a p-diazo diphenylamine, formaldehyde, or an acetaldehyde, for example, hexafluoro phosphate, tetrafluoroborate, a perchlorate or a periodate, and said condensate, the diazo resin organic salt which is said condensate and sulfonic acids which are indicated by the USP No. 3,300,309 specification of resultant are mentioned.

[0101] an azide chalcone acid which is indicated by the azide compound list as an example of a diazido compound at JP,58-203438,A, diazido benzal methylcyclohexanones and azide thinner MIRIDEN acetophenones, and the Chemical Society of Japan -- an aromatic series azide compound or an aromatic series diazido compound of No.12 and p1708 -1714 (1983) publication etc. is mentioned.

[0102] As a halogenation organic compound, if it is the halogenide of an organic compound, there will be especially no limit, and use of various kinds of well-known compounds is possible. As an example A halogen content OKISA diazo-RU system compound, halogen content triazine

compound, A halogen content acetophenone system compound, a halogen content benzophenone system compound, A halogen content sulfo KISAIDO system compound, a halogen content sulfone system compound, A halogen content thiazole system compound, a halogen content oxazole system compound, A halogen content TORIZO-RU system compound, a halogen content 2-pyrone system compound, A halogen content aliphatic hydrocarbon system compound, a halogen content aromatic hydrocarbon system compound, Various compounds, such as other halogen content heterocycle-like compounds and a sulfenyl halide system compound, Furthermore, for example, tris (2, 3-dibromopropyl) phosphate, tris (2, 3-dibromo-3-chloropropyl) phosphate, Chloro tetrabromo methane, hexachlorobenzene, hexabromobenzene, A hexa BUROMO cyclo dodecane, hexabromobiphenyl, TORIBUROMO phenyl ARIRUE-Tell, Tetra-chloro bisphenol A, tetrabromobisphenol A, screw (BUROMO ethyl ether) tetrabromobisphenol A, Screw (chloro ethyl ether) tetra-chloro bisphenol A, tris (2, 3-dibromopropyl) isocyanurate, 2 and 2-screw (4-hydroxy - 3, 5-dibromo phenyl) propane, The compound currently used as organic chloro system agricultural chemicals, such as a compound currently used as halogen series flame retardants, such as 2 and 2-screw (4-hydroxy ethoxy -3, 5-dibromo phenyl) propane, and dichlorophenyl trichloroethane, is also mentioned.

[0103] Carboxylate, a sulfonate, etc. are mentioned as an example of organic-acid ester. Carboxylic amide, a sulfonic-acid amide, etc. are mentioned as an example of an organic-acid amide. Furthermore, as an example of organic-acid imide, carboxylic-acid imide, sulfonic-acid imide, etc. are mentioned.

[0104] As radiation sensitivity matter concerning this invention, in addition, JP,58-105143,A, JP,58-203434,A, JP,59-231534,A, JP,60-24545,A, JP,60-121445,A, JP,61-226745,A, JP,61-260239,A, JP,62-36657,A, JP,62-123444,A, JP,62-178562,A, JP,62-284354,A, JP,63-24244,A, JP,63-113451,A, JP,63-220139,A, JP,63-98652,A, JP,2-125260,A, JP,3-144648,A, JP,2-247653,A, JP,4-291258,A, JP,4-340549,A, JP,4-367864,A, JP,5-113666,A, JP,6-186735,A, the USP No. 3,666,473 specification, It is possible to use the thing of the well-known official business of a publication for the USP No. 4,115,128 specification, the USP No. 4,173,470 specification, the USP No. 4,526,856 specification, etc. Moreover, as radiation sensitivity matter, the thing of two or more sorts of different classes may be used.

[0105] In addition, of course, this invention is not what is limited in any way by the above-mentioned example. In a photoresist constituent, the blending ratio of coal of the radiation sensitivity matter is the 1 - 100 weight section to the alkali fusibility resin 100 weight section, and is 3 - 50 weight section preferably.

[0106] In this invention, it is possible to use an acid cross-linking compound from the purpose which adjusts the solubility over the developer of said alkali fusibility resin if needed. In this invention, if an acid cross-linking compound is the matter of the well-known common use which constructs a bridge under existence of the compound which can generate an acid under the exposure of said radiation at the time of an exposure, says the matter to which the solubility over the alkali developer of the alkali fusibility resin of the exposure section of a radiation is reduce, and has such a property, it is possible to use it that there is no limit in any way. Also in it, the compound which has C-O-R group (R is a hydrogen atom or an alkyl group here) in a molecule, or the compound which has an epoxy group is desirable.

[0107] As an example of a compound of having C-O-R group, the melamine-formaldehyde resin indicated by JP,2-247653,A, JP,5-113666,A, etc., for example, alkyl ether melamine resin, benzoguanamine resin, alkyl ether-ized benzoguanamine resin, a urea resin, an alkyl ether-ized urea resin, urethane-formaldehyde resins, an alkyl ether radical content phenol system compound, etc. are mentioned. As an acid cross-linking compound, the thing of two or more sorts of different classes may be mixed and used. Moreover, in a photoresist constituent, the blending ratio of coal of an acid cross-linking compound has the desirable 0.1 - 100 weight section to the alkali fusibility resin 100 weight section, and its 1 - 50 weight section is more desirable. If an acid cross-linking compound is under the 0.1 weight section, resist pattern formation will become difficult, and when the 100 weight sections are exceeded conversely, ***** may occur.

[0108] As a solvent (3), it is possible to use the thing of well-known common use that there is no limit in any way. In case a photoresist agent is conventionally applied to a silicon wafer, namely, for

improvement in improvement in spreading nature, generating prevention of striae-SHON, and development nature Although various solvent presentations are proposed as indicated by JP,62-36657,A, JP,4-340549,A, JP,5-113666,A, etc. If the fluorochemical surfactant concerning this invention is used, even if it does not carry out such troublesome solvent adjustment It becomes possible to obtain the outstanding development nature by which the outstanding spreading nature, generating prevention of striae-SHON, generating prevention of the particle in liquid, reduction-izing of winning of a bubble, and the developer at the time of development are smeared, and it is accompanied on a disposition by use of the solvent of well-known common use. Moreover, although a solvent with high safeties, such as ethyl lactate, comes to be used from solvents, such as ethylcellosolve acetate conventionally used for a photoresist agent from a viewpoint of the safety to the body, and fine cautions are needed with generating prevention of spreading nature or striae-SHON in recent years, if the fluorochemical surfactant concerning this invention is used, there is an advantage that such a trouble can also be wiped away. so, the photoresist constituent concerning this invention -- setting -- the former -- furthermore, it is possible to choose a wide range solvent.

[0109] In addition, of course, this invention is not what is limited in any way by the above-mentioned example. As a solvent, for example An acetone, a methyl ethyl ketone, a cyclohexanone, Cyclopentanone, cycloheptanone, 2-heptanone, methyl isobutyl ketone, Ketones, such as a butyrolactone, a methanol, ethanol, n-propyl alcohol, iso-propyl ARUKO-NRU, n-butyl alcohol, iso-butyl alcohol, tert-butyl alcohol, a pentanol, heptanol, an octanol, Alcohols, such as nonanol and decanol, ethylene glycol wood ether, Ether, such as ethylene glycol diethylether and dioxane, Ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, Ethylene glycol mono-pro PIRUE-Tell, propylene glycol monomethyl ether, Alcoholic ether, such as propylene glycol mono-ethyl ether and propylene glycol mono-pro PIRUE-Tell, Ethyl formate, propyl formate, butyl formate, methyl acetate, ethyl acetate, Butyl acetate, propyl acetate, methyl propionate, ethyl propionate, Propionic-acid propyl, butyl propionate, methyl butyrate, ethyl butylate, Ester, such as butyl butyrate, butanoic acid propyl, ethyl lactate, and butyl lactate 2-hydroxypropanoic acid methyl, 2-hydroxypropanoic acid ethyl, 2-hydroxypropanoic acid propyl, 2-hydroxypropanoic acid butyl, 2-methoxy methyl propionate and 2-methoxy ethyl propionate, Monocarboxylic acid ester, such as 2-methoxy propionic-acid propyl and 2-methoxy butyl propionate A cellosolve acetate, methyl-cellosolve acetate, ethylcellosolve acetate, Cellosolve ester, such as a propyl cellosolve acetate and butyl-cellosolve acetate Propylene glycol, propylene glycol monomethyl ether, Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, propylene glycol mono-ethyl ether acetate, Propylene glycols, such as propylene glycol mono-butyl ether acetate Jetty rel glycol mono-methyl ether, jetty rel glycol mono-ethyl ether, Jetty rel glycol wood ether, jetty rel glycol diethylether, Diethylene glycols, such as jetty rel glycol methyl ethyl ether Halogenated hydrocarbon, such as a trichloroethylene, a chlorofluocarbon solvent, HCFC, and HFC Polar solvents, such as aromatic series, such as full fluorination solvents like a perphloro octane, toluene, and a xylene, a dimethyl aceti amide, dimethylformamide, N-methyl acetamide, and N-methyl pyrrolidone, etc. can be mentioned, and it is [0110]. The solvent indicated by the compendium "a solvent pocket handbook" (edited by Society of Synthetic Organic Chemistry, Japan, Ohm-Sha), JP,58-105143,A, JP,58-203434,A, JP,59-231534,A, JP,60-24545,A, JP,60-121445,A, JP,61-226745,A, JP,61-260239,A, JP,62-36657,A, JP,62-123444,A, JP,62-178562,A, JP,62-284354,A, JP,63-24244,A, JP,63-113451,A, JP,63-220139,A, JP,63-98652,A, JP,2-125260,A, JP,3-144648,A, JP,2-247653,A, JP,4-291258,A, JP,4-340549,A, JP,4-367864,A, JP,5-113666,A, JP,6-186735,A, The solvent of the well-known official business indicated by the USP No. 3,666,473 specification, the USP No. 4,115,128 specification, the USP No. 4,173,470 specification, the USP No. 4,526,856 specification, etc. can be mentioned, and it is possible to use these. It is also possible to mix and use two or more sorts of different solvents as a solvent of the photoresist agent concerning this invention.

[0111] In addition, of course, this invention is not what is limited in any way by the above-mentioned example. In the photoresist constituent concerning this invention, although the blending ratio of coal of a solvent can adjust a photoresist constituent suitably according to the need thickness and the spreading conditions at the time of applying to a substrate, it is the 10 - 10,000 weight section to the thing 100 weight section which generally totaled alkali fusibility resin and the radiation sensitivity matter, and is the 50 - 2,000 weight section preferably.

[0112] Moreover, in this invention, although the blending ratio of coal of the fluorochemical surfactant concerning this invention can adjust a photoresist constituent suitably according to the need thickness and the spreading conditions at the time of applying to a substrate, and the class of solvent to be used, it is usually 0.0001 - 5 weight section to the alkali fusibility resin 100 weight section, and is 0.0005 - 1 weight section preferably.

[0113] In the photoresist constituent concerning this invention, existence of a fluorine surfactant will cause trouble, when it is very important and this fluorochemical surfactant is missing, and discovering the outstanding development nature by which the outstanding spreading nature, generating prevention of striae-SHON, generating prevention of the particle in liquid, reduction-izing of winning of a bubble, and the developer at the time of development are smeared, and it is accompanied on a disposition.

[0114] In the photoresist constituent concerning this invention, it cannot be overemphasized that it is possible to add adhesion reinforcements, such as the surface active agent of well-known common use, a preservation stabilizer, a pigment, a color, a fluorescence agent, a color coupler, a plasticizer, a thickener, a CHIKUSO agent, a resin dissolution inhibitor, and a silane coupling agent, etc. if needed.

[0115] As the method of application of the photoresist constituent concerning this invention, it is possible to use widely the methods of application of well-known common use, such as SUPINKO-TINGU, roll coating, DIPPUKO-TINGU, spray coating, pre--DOKO-TINGU, curtain coating, and gravure coating.

[0116] The fluorochemical surfactant concerning this invention can also be added as a leveling agent to the various resin further used for a monolayer or multilayer coating tip constituents, such as manufacture of liquid crystal related products, such as manufacture of halogenation photosensitive material, manufacture of the lithography version, and a charge of color filter material, manufacture of a PS plate, and other photofabrication processes. The outstanding smooth nature without a pinhole, the Yuzu skin, coating nonuniformity, HAJIKI, etc. is discovered by adding.

[0117] Furthermore, it is possible to use it also as a resin modifier which makes engineering plastics, such as PPS and PBT, and the front face of the moldings obtained without reducing the basic physical properties of thermoplastic elastomer further discover engine performance, such as unprecedented non-adhesiveness, low friction nature, water-repellent oil repellency, and antifouling property, from general-purpose plastics, such as polyethylene, polypropylene, and polyester.

[0118]

[Example] Although the concrete synthetic example and example concerning this invention are given to below and this invention is explained more to a detail Synthetic example 1 stirring equipment [be / of course / it / that to which invention is limited in any way by this example etc.], In the glass flask equipped with the capacitor and the thermometer, the fluorination alkyl group content (meta) acrylate monomer (a-1) 19 weight section, The ethylenic unsaturated monomer (b-25) 30 weight section which has a letter aliphatic hydrocarbon radical of branching, Monoacrylate compound which has the copolymer of the ethylene oxide of molecular weight 400, and propylene oxide in a side chain 39 weight sections, Compound with which the both ends of tetraethylene glycol were methacrylate-ized Four weight sections, Methyl methacrylate Eight weight sections and the isopropyl alcohol (it abbreviates to IPA hereafter) 350 weight section are taught. In a nitrogen gas air current and under reflux After adding the lauryl mercaptan 10 weight section as a series migration agent with the azobisisobutyronitril (it abbreviates to azobisobutyronitril hereafter) 1 weight section as a polymerization initiator, it flowed back at 85 degrees C for 7 hours, and the polymerization was completed.

[0119] The polystyrene conversion molecular weight by the gel permeation graph (it abbreviates to GPC henceforth) of this polymer was $M_n=5,500$. Let this copolymer be a fluorochemical surfactant 1.

[0120] The synthetic example 2 - 17 various fluorination alkyl group content (meta) acrylate monomers (A), and the ethylenic unsaturated monomer that has the aliphatic hydrocarbon radical on which the side chain has branched (B), A polyoxyethylene radical content ethylenic unsaturated monomer (C), the ethylenic unsaturated monomer which has two or more unsaturated bonds in 1 molecule (D), And the fluorine system copolymer was obtained like the synthetic example 1 except

having used at a rate which shows ethylenic unsaturated monomers other than (A), (B), (C), and (D) (E), and a chain transfer agent in Table -1 and -2. The result of the determination of molecular weight of those polymers was described in Table -1 and -2. in addition, brewing [of each raw material in Table -1 and -2] -- a ratio is the weight section and the notation of a raw material shows the compound carried in the text.

[0121] The fluorine system copolymer was obtained like the synthetic example 1 except having used the synthetic example 183-methacryloxypropyl tris trimethylsiloxy silane (molecular weight 422) at a rate which shows 12 weight *****, the other monomer, and a chain transfer agent in Table -2. The result of the determination of molecular weight of those polymers was described in Table -2. in addition, brewing [of each raw material in Table -1 and -2] -- a ratio is the weight section and the notation of a raw material shows the compound carried in the text.

[0122]

[Table 1]

合成例	フッ素系重合体	(A) (部)	(B) (部)	(C) (部)	連鎖移動剤 (部)	重合開始剤 (部)	溶剤 (部)	分子量Mn
1	1	a-1 19	b-25 30	分子量約400のエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体の片末端アクリレート テトラエチレングリコールの両末端メタクリレート メチルメタクリレート	ラウリル メルカプ タン 10	AIBN 1	IPA 350	5,500
2	2	" 23	" 30	分子量約400のエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体の片末端アクリレート テトラエチレングリコールの両末端メタクリレート メチルメタクリレート	ラウリル メルカプ タン 10	AIBN 1	IPA 350	5,000
3	3	" 5	" 30	分子量約400のエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体の片末端アクリレート テトラエチレングリコールの両末端メタクリレート メチルメタクリレート	ラウリル メルカプ タン 10	AIBN 1	IPA 350	12,000
4	4	" 19	" 30	分子量約400のエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体の片末端アクリレート テトラエチレングリコールの両末端メタクリレート メチルメタクリレート	—	AIBN 0.3	IPA 350	170,000
5	5	" 19	" 30	分子量約400のエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体の片末端アクリレート テトラエチレングリコールの両末端メタクリレート メチルメタクリレート	ラウリル メルカプ タン 12	AIBN 2	IPA 350	1,400
6	6	" 19	" 5	分子量約400のエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体の片末端アクリレート テトラエチレングリコールの両末端メタクリレート メチルメタクリレート	ラウリル メルカプ タン 10	AIBN 1	IPA 350	4,800
7	7	" 20	" 30	分子量約500の末端をメチル基でキチアブされたポリエチレンオキシドを鎖にもつ イソボルニルアクリレート テトラエチレングリコールの両末端メタクリレート メチルメタクリレート	ラウリル メルカプ タン 10	AIBN 1	IPA 350	4,200
8	8	" 19	" 15	分子量約400のポリエチレンオキシドを鎖にもつアクリレート 1,2-ジ(2-メチルプロピル)エチレンジニルメタクリレート テトラエチレングリコールの両末端メタクリレート メチルメタクリレート	ラウリル メルカプ タン 10	AIBN 1	IPA 350	6,100
9	9	" 19	b-21 30	分子量約400のエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体の片末端アクリレート テトラエチレングリコールの両末端メタクリレート メチルメタクリレート	ラウリル メルカプ タン 10	AIBN 1	IPA 350	6,000

[0123]

[Table 2]

合成例	フッ素系 重合体	(A) (部)	(B) (部)	(C)	遷移移動剤 (部)	重合 開始剤 (部)	溶剤 (部)	分子量Mn
10	10	"	b-16 30	分子重約400のエチレンオキシドとプロピレン オキシドの共重合体の片末端アクリレート メチルメタクリレート	39 48	AIBN 1	IPA 350	9,600
11	11	a-47 19	b-25 30	分子重約400のポリエチレンオキシドを側鎖にもつ アクリレート 分子重約400のポリプロピレンオキシドを側鎖にも つアクリレート 分子重約400のポリエチレングリコールの両末端 メチルメタクリレート	20 19 48	AIBN 1	IPA 350	5,200
12	12	a-1 19	b-15 30	分子重約400のエチレンオキシドとプロピレン オキシドの共重合体の片末端アクリレート メチルメタクリレート	39 48	AIBN 1	IPA 350	8,600
13	13	" 19	—	ロースアリアルアクリレート 分子重約400のエチレンオキシドとプロピレン オキシドの共重合体の片末端アクリレート メチルメタクリレート	30 39 48	AIBN 1	IPA 350	6,300
14	14	" 19	—	分子重約400のエチレンオキシドとプロピレン オキシドの共重合体の片末端アクリレート メチルメタクリレート	69 48	AIBN 1	IPA 350	7,700
15	15	—	b-25 30	分子重約400のエチレンオキシドとプロピレン オキシドの共重合体の片末端アクリレート メチルメタクリレート	58 48	AIBN 1	IPA 350	9,800
16	16	a-1 25	b-25 40	分子重約400のエチレンオキシドとプロピレン オキシドの共重合体の片末端アクリレート メチルメタクリレート	8 27	AIBN 1	IPA 350	14,000
17	17	" 40	" 60	—	—	AIBN 1	IPA 350	6,100
18	18	" 18	—	3-メタクリロキシプロピルトリストリメチルシロキシ シラン(分子重約422) 分子重約400のエチレンオキシドとプロピレン オキシドの共重合体の片末端アクリレート メチルメタクリレート	12 58 48	AIBN 1	IPA 350	3,500

[0124] To four kinds of coatings shown in one or less example, the fluorine system copolymer of the synthetic example 1 was added 0.5% to resin solid content, and the following evaluations were carried out about the paint film front face obtained on the paint resin liquid and each conditions shown below. In addition, all the thickness of the paint film obtained on condition that the following was 30 micrometers.

(The class and the paint film creation approach of a coating)

** Acrylic normal dry coating AKURIDIKKU The paint film for evaluation was obtained using A-181 (Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make) by leaving it for one week at a room temperature after applying to a steel plate (SPCC-SB) in a bar coating machine.

** 2 liquid acrylic urethane coating AKURIDIKKU It is [A-801-P and] a bar knock as a curing agent. Using DN-980 (all are the Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make), the spreading back to a steel plate (SPCC-SB) was performed in the bar coating machine, heat-treatment for 20 minutes was performed at 80 degrees C, and the paint film for evaluation was obtained.

** It can be burned and is acrylic melamine coating AKURIDIKKU: A-465 and super BEKKAMIN After coating a steel plate (SPCC-SB) by spray blasting using L-117-60 (all are the Dainippon Ink &

Chemicals, Inc. make), baking was performed for 30 minutes at 150 degrees C, and the paint film for evaluation was obtained.

** It can be burned and is alkyd melamine coating BEKKOZORU. WB-703 and super BEKKAMIN After coating a steel plate (SPCC-SB) by spray blasting using L-117-60 (all are the Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make), baking was performed for 30 minutes at 150 degrees C, and the paint film for evaluation was obtained.

[0125] It evaluated [front face / which was obtained as mentioned above / paint film] about the following items. Moreover, the following evaluations were carried out also about four sorts of above-mentioned paint resin liquid.

50 cc of <test-method and valuation-basis> (1) whippability profit **** paint resin liquid -- a 100 cc sample bottle with sealing -- ****(ing) -- the amplitude of 30cm -- for 1 second -- 2 times -- it came out comparatively, and permeated 50 times, and the situation of the air bubbles after standing was checked.

[0126]

O : air bubbles disappear with standing.

** : Air bubbles have disappeared after standing initiation and 1 minute.

x : Air bubbles exist also after standing initiation and 1 minute.

(2) Viewing estimated the leveling nature of a leveling ***** paint film front face from viewpoints, such as existence of the smooth nature and HAJIKI.

[0127]

O : there are not coating unevenness and HAJIKI.

** : Although there is almost no coating unevenness, HAJIKI is observed on a paint film front face.

x : Coating unevenness is observed and HAJIKI is observed further.

(3) the squares of 100 masses were created with the cutter knife on 1mm square in the recoatability profit **** paint film front face, and the Scotch tape (trademark) friction test was performed.

Evaluation was displayed with the number of masses in which it did not exfoliate in 100 masses.

[0128] It carried out about evaluation as well as an example 1 using the paint film obtained completely like the above-mentioned example 1, and paint resin liquid except having used the synthetic examples 2-12 and the synthetic examples 16 and 17 as an example 2 - a 14 fluorine system copolymer.

[0129] It carried out about evaluation as well as an example 1 using the paint film obtained completely like the above-mentioned example 1, and paint resin liquid except having not added an example of comparison 1 fluorine system copolymer.

[0130] It carried out about evaluation as well as an example 1 using the paint film obtained completely like the above-mentioned example 1, and paint resin liquid except having used the fluorine system copolymer of the example 2 of a comparison - the examples 13-15 of 9 composition, and the synthetic example 18, 50/50 (weight ratio) mixture of the synthetic examples 14 and 15, or a commercial fluorochemical surfactant.

[0131] The above evaluation result is shown in Table -3 and -4.

[0132]

[Table 3]

実施例	フッ素系 共重合体	アクリル常乾塗料				二液アクリルウレタン塗料				焼き付けアクリルメラミン塗料				焼き付けアルキッドメラミン塗料			
		泡立ち性	パワリガ性	ウレタン性	泡立ち性	パワリガ性	ウレタン性	泡立ち性	パワリガ性	ウレタン性	泡立ち性	パワリガ性	ウレタン性	泡立ち性	パワリガ性	ウレタン性	泡立ち性
1	1	○	○	100	○	○	100	○	○	○	○	○	100	○	○	○	100
2	2	○	○	100	○	○	100	○	○	○	○	○	100	○	○	○	100
3	3	○	○	99	○	○	100	○	○	○	○	○	99	○	○	○	100
4	4	○	△	99	○	△	100	○	△	○	○	○	100	○	○	○	100
5	5	○	△	100	○	○	100	○	○	○	○	○	100	○	○	○	100
6	6	△	○	100	△	○	100	△	○	○	○	○	100	△	○	○	100
7	7	△	○	100	○	○	100	○	○	○	○	○	100	○	○	○	100
8	8	○	○	100	○	○	100	○	○	○	○	○	100	○	○	○	100
9	9	○	○	100	○	○	100	○	○	○	○	○	100	○	○	○	100
10	10	○	○	100	○	△	100	○	△	○	○	○	100	○	△	○	100
11	11	○	○	100	○	○	100	○	○	○	○	○	100	○	○	○	100
12	12	△	△	100	△	△	100	△	△	○	○	○	100	○	○	○	100

[0133]

[Table 4]

実施例	フッ素系 重合体	アクリル常乾塗料				二液アクリルクレタ塗料				焼き付けアクリルメラミン塗料				焼き付けアキッドメラミン塗料			
		泡立ち性	パ'リガ'性	付-ト性	付-ト性	泡立ち性	パ'リガ'性	付-ト性	付-ト性	泡立ち性	パ'リガ'性	付-ト性	付-ト性	泡立ち性	パ'リガ'性	付-ト性	付-ト性
13	16	○	○	100	100	○	△	△	100	○	△	△	100	○	△	100	100
14	17	○	△	100	100	△	△	△	100	○	△	△	100	○	△	100	100
比較例1	-	○	×	100	100	○	×	×	100	○	×	×	100	○	×	100	100
比較例2	13	×	○	80	77	×	○	○	77	×	○	○	85	×	○	83	83
比較例3	14	×	×	95	94	×	×	×	94	×	×	×	91	×	△	96	96
比較例4	15	×	×	94	88	×	×	×	88	×	×	×	90	×	△	89	89
比較例5	18	△	○	100	100	△	○	○	100	△	○	○	100	△	○	100	100
比較例6	14, 15の 混合物	△	×	88	90	△	×	×	90	×	×	×	85	×	×	86	86
比較例7	ガ'リフ F-177	×	×	90	92	×	×	×	92	×	×	×	91	×	△	90	90
比較例8	ガ'リフ F-179	△	△	49	52	△	×	×	52	△	△	△	61	△	△	64	64
比較例9	ガ'ラ-ト FC-430	×	△	76	81	×	△	△	81	×	△	△	83	×	△	77	77

[0134] Megger fuck F-177 and F-179 are the fluorochemical surfactants by Dainippon Ink & Chemicals, Inc. Fluorad FC-430 are a fluorochemical surfactant by Sumitomo 3M, Inc.

[0135] examples 15-31 and example of comparison 10- with the condensate 27 weight section of 222, 3, and 4-trihydroxy benzophenone and o-naphthoxy diazido-5-sulfonyl chloride Dissolve the novolak resin 100 weight section which comes to condense cresol and formaldehyde in the ethyl lactate 400 weight section, and a solution is adjusted. To this, the fluorine system copolymer of the synthetic examples 1-18, 50/50 (weight ratio) mixture of the synthetic examples 14 and 15, Or the commercial fluorochemical surfactant was added so that it might become the concentration of the specified quantity to the solid content in a solution, precision filtration was carried out with the 0.1-micrometer filter made from PTFE, and the photoresist constituent was prepared. It is SUPINKO at engine-speed 3,000rpm on a silicon wafer with a diameter of 8 inches about this photoresist

constituent. - After carrying out TINGU, it heated for 90 seconds on the hot plate, the solvent was removed, and the wafer which has the resist film whose thickness is 1.5 micrometers was obtained. It evaluated [silicon wafer / which has the resist film obtained as mentioned above] about the following items.

[0136] Moreover, the following evaluations were carried out also with the photoresist solution. An evaluation result is shown in Table -5, -6, and -7.

[0137]

[Table 5]

実施例	フッ素系 重合体 (ppm)	泡立ち性	ストリーション	表面荒さ (μm)	撥水性 (度)	塗布性	静的表面張力 (mN/m)	表面損失係数 ($\times 10^{-4} \text{ mJ}$)
15	1 10	○	○	51	63	○	27.7	70
16	1 50	○	○	43	67	○	27.3	62
17	1 200	○	○	39	68	○	27.1	56
18	1 500	○	○	37	70	○	26.9	50
19	2 50	○	○	46	70	○	26.9	64
20	3 50	○	△	52	65	△	28.3	87
21	4 50	○	○	58	67	○	27.3	98
22	5 50	○	○	44	65	○	27.5	60
23	6 50	△	○	50	68	○	27.2	69
24	7 50	○	○	47	64	○	27.6	63
25	8 50	○	○	46	68	○	28.3	57
26	9 50	○	○	58	62	○	27.3	68

[0138]

[Table 6]

実施例	フッ素系 共重合体 (ppm)	泡立ち性	ストリーション	表面荒さ (μm ストロム)	撥水性 (度)	塗布性	静的表面張力 (mN/m)	表面損失 mJ/cm^2 ($\times 10^{-3}$ mJ)
27	10 50	○	○	60	66	△	27.4	72
28	11 50	○	○	48	69	○	27.5	80
29	12 50	△	△	63	69	△	27.3	78
30	16 50	○	○	61	70	△	27.6	83
31	17 50	○	○	65	74	△	27.7	81
比較例10	13 50	×	×	88	84	△	27.6	145
比較例11	13 500	×	△	92	96	△	27.3	127
比較例12	14 50	×	△	510	80	×	27.7	410
比較例13	14 500	×	△	507	83	×	27.4	398
比較例14	15 50	×	×	618	68	×	27.8	460
比較例15	15 500	×	×	582	70	×	27.2	437

[0139]

[Table 7]

実施例	フッ素系 共重合体 (ppm)	泡立ち性	ストリーション	表面荒さ (μm ストロム)	撥水性 (度)	塗布性	静的表面張力 (mN/m)	表面損失 mJ/cm^2 ($\times 10^{-3}$ mJ)
比較例16	18 50	○	△	55	82	○	27.9	80
比較例17	18 500	○	△	53	85	○	27.9	80
比較例18	14, 15の 混合物 50	×	×	370	95	×	27.1	240
比較例19	フッ素系 F-173	△	△	360	82	△	27.9	156
比較例20	フッ素系 F-177	×	×	140	76	△	28.5	217
比較例21	フッ素系 F-179	△	×	130	83	×	26.5	150
比較例22	フッ素系 FC-430	×	×	460	77	×	28.3	210

[0140] Megger fuck F-173, F-177, and F-179 are the fluorochemical surfactants by Dainippon Ink & Chemicals, Inc. Fluorad FC-430 are a fluorochemical surfactant by Sumitomo 3M, Inc.

[0141] The addition (ppm) of front Naka, a fluorine system polymer, or a commercial surface active agent is an amount of the solid content of a fluorine system polymer to the solid content of a photoresist agent. Although the solvent of the photoresist constituent shown in the example 15 was replaced with the partially aromatic solvent of ethyl lactate/propylene glycol monomethyl ether (it is 70/30 at a weight ratio), or the partially aromatic solvent of a methyl ethyl ketone / 2-heptanone (it is 50/50 at a weight ratio) and was examined A good result is obtained also in the synthetic examples

1-12 which are the fluorine system polymers concerning this invention, and the synthetic examples 16 and 17. On the other hand, it reached and the good result was not obtained with the synthetic examples 13-15, and the fluorine system copolymer of 18, 50/50 (weight ratio) mixture of the synthetic examples 14 and 15 and the fluorochemical surfactant marketed from before.

[0142] 50 cc of photoresist solutions which carried out like the <test-method and valuation-basis> (1) whippability example 15, and were prepared was ****(ed) into the 100 cc sample bottle with sealing, it permeated 50 times at 2 times of a rate in 1 second in the amplitude of 30cm, and the situation of the air bubbles after standing was checked.

[0143]

O : air bubbles disappear with standing.

** : Air bubbles have disappeared after standing initiation and 1 minute.

x : Air bubbles exist also after standing initiation and 1 minute.

(2) To the constituent for striae-SHON resists, the resist film front face was expanded by 100 times with the optical microscope, and the generating situation of striae-SHON was observed.

[0144]

O : what generating of striae-SHON is not accepted in.

** : What striae-SHON is accepted a little in.

x : What striae-SHON is notably accepted in.

(3) The roughness of a surface roughness resist film front face was measured using surface roughness meter "TARISU tetraethylpyrophosphate" made from RANKUTE-Ra HOBUSON. A measurement size is 21 point / 1 wafer, and calculated the average of 21 point of measurement.

(4) Water contact angle measurement immediately after drop fall of an after [coating] coat front face was performed, using the constituent for resists as an index of post-processing fitness, such as water-repellent development. Measurement of a contact angle was carried out in the sessile drop method using the automatic contact angle meter CA-Z mold (consonance interface science incorporated company make).

(5) Visual observation of the spreading nature resist film front face was carried out, it was smeared and the remaining existence was observed.

[0145]

O : with [it is smeared and] no remainder.

** : What it is smeared with the pole of the wafer circumference part, and the remainder is accepted in.

x : What it is smeared with the part of the wafer circumference and the remainder is accepted in.

(6) The value of the dynamic surface tension set to one of the indexes of the leveling nature to the coating approach accompanied by the high speed and high shearing force which were found out by a value, this invention person, etc. of the static surface tension by the WIRUHERUMI method made into one index of leveling nature from the leveling nature former was measured.

[0146] Static surface tension was prepared so that the solid content of a fluorine system copolymer or a commercial surfactant might serve as predetermined concentration shown in Table 3 to the mixed solvent (it is 70/30 at a weight ratio) of the ethyl lactate which is a resist solvent, and propylene-glycol-monomethyl-ether acetate using an auto-balance type electro surface-tension-balance ESB-IV mold (consonance science incorporated company make), and it was measured by the WIRUHERUMI method using a platinum plate at 25 degrees C.

[0147] On the other hand, dynamic surface tension uses automatic dynamic-surface-tension meter DST-A1 mold (consonance interface science incorporated company make). The surface area of 60cm² (maximum surface area 80cm², minimum surface area 20cm²), Measurement-cycle 10 seconds, As opposed to the mixed solvent (it is 70/30 at a weight ratio) of the ethyl lactate which is a resist solvent on conditions with a solution temperature of 25 degrees C, and propylene-glycol-monomethyl-ether acetate Using the solution which prepared to the predetermined concentration shown in Table -3, and was obtained, the solid content of a fluorine system copolymer or a commercial surfactant measured surface loss energy 10 times, and evaluated by the average. In addition, the fall of the dynamic surface tension in this invention is synonymous with the surface loss energy value as used in the field of this evaluation being small.

[0148]

[Effect of the Invention] The fluorochemical surfactant concerning this invention pulls up post-processing nature, such as the cellularity and recoatability which have been made into the fatal fault of a fluorochemical surfactant, and development, even on practical use level, and is effective in demonstrating the leveling nature which was further excellent also to the severe coating approach accompanied by a high speed and high shearing force. Therefore, the fluorochemical surfactant concerning this invention can make the target engine performance fully discover by applying to the various coating constituents the object for coatings, for resists, etc.

[Translation done.]